

☐ Generate Collection

L1: Entry 2 of 4

File: JPAB

May 29, 1998

PUB-NO: JP410144677A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10144677 A
TITLE: SEMICONDUCTOR DEVICE AND MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: May 29, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AKAHORI, TAKASHI

NAITO, YOKO

ENDO, SHUNICHI

SAITO, MASAHIRO

HIRATA, TADASHI

AOKI, TAKESHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOKYO ELECTRON LTD

N/A

APPL-NO: JP08320913

APPL-DATE: November 14, 1996

INT-CL (IPC): H01L 21/314

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a semiconductor device and manufacture thereof, having an F-contg. carbon insulation film having a specific dielectric const. of 2.5 or less, the F content being 18-66%.

SOLUTION: In e.g. a plasma treating apparatus, a C₄F₈ and C₂H₄ film forming gases are fed at rates of 60 and 30sccm and plasma gas is fed at a rate of 150sccm to form a CF film 13 contg. F 22% and having a specific dielectric const. of 2.4 at a pressure of 0.2Pa, microwave power of 2.7kW, high frequency power of 1.5kW and wafer temp. of 350°C.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

【特許請求の範囲】

【請求項1】 8%～72%のフッ素を含むフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を備えた半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 n 層目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

【0003】この層間絶縁膜の代表的なものとして SiO_2 膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ち SiO_2 は比誘電率がおよそ「4」であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が「3.5」である $SiOF$ の実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜に注目している。

【0004】

【発明が解決しようする課題】ところで層間絶縁膜については、小さい比誘電率であることの他に密着性が大きいこと、機械的強度が大きいこと、熱的安定性に優れていることなどが要求される。フッ素添加カーボンとして商品名テフロン（ポリテトラフルオロエチレン）がよく知られているが、これは極めて密着性が悪く、硬度も小さい。従ってフッ素添加カーボン膜を層間絶縁膜として用いるといっても、膜質に未知な部分が多く、現状では実用化が困難である。

【0005】本発明は、このような事情の下になされたものであり、その目的は、8%～72%のフッ素を含むフッ素添加カーボン膜よりなり、比誘電率が「3」以下の絶縁膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【0006】

【課題を解決するための手段】この本発明の半導体装置は、8%～72%のフッ素を含むフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を備えたことを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】先ず本発明の実施の形態に係る多層配線構造の半導体装置について図1により説明する。図中11はシリコン基板であり、このシリコン基板11の表面にはBPSG層12が形成されている。このBPSG層12は、ボロン(B)、リン(P)、シリケート

グラス(SG)を含む材料により構成されており、層の厚さは例えば10000オングストローム程度である。

【0008】BPSG層12の表面には例えば厚さが8000オングストローム程度の層間絶縁膜13が形成されており、この層間絶縁膜13の裏面側には例えば幅が5000オングストローム、厚さが5000オングストローム程度のアルミニウム(A1)配線層14が形成されている。多層配線構造ではこのような層間絶縁膜13が複数段例えば4段形成されている。

【0009】前記BPSG層12には、シリコン基板11の表面に形成された n 形半導体層11aと層間絶縁膜13のA1配線層14との間に、溝幅5000オングストロームのコンタクトホール15が形成されている。また前記層間絶縁膜13には、この段に形成されたA1配線層14と上段側の層間絶縁膜13に形成されたA1配線層14との間に溝幅5000オングストロームのビアホール16が形成されている。これらコンタクトホール15とビアホール16には例えばタングステン(W)が埋め込まれており、これらにより配線層を接続するための導電層が形成されている。

【0010】本実施の形態は、前記層間絶縁膜13としてフッ素添加カーボン膜（以下CF膜という）を用いるものであり、続いてこのCF膜について説明する。本発明者らがこのCF膜に着目したのは、既述のようにデバイスの高速化に対応するためには層間絶縁膜の比誘電率は「3」以下好ましくは「2.5」以下であることが要求されるが、テフロンは比誘電率が「2」であることから、テフロンの構造に近いC（炭素）とF（フッ素）を含む膜を構成すれば比誘電率を低くすることができると考えたからである。

【0011】本発明者らは後述のプラズマ処理装置により、処理条件を変えることによってFの含有量の異なる種々のCF膜を形成して比誘電率を測定したところ、Fの含有量と比誘電率との間には図2に示す関係があることを見出した。即ち高速デバイスの層間絶縁膜13として、比誘電率を「3」以下にするためにはFの含有量が5%以上であるCF膜を形成すればよく、比誘電率を「2.5」以下にするためにはFの含有量が18%以上であるCF膜を形成すればよいことを見出した。ここでFの含有量とは、CF膜に含まれている全原子数に対するFの原子数の割合即ちatomic%をいう。

【0012】この際CF膜中のFの含有量の測定方法については、ラザフォード後方散乱分光法を用いた。原理は固体表面に高エネルギーイオンを照射し、後方に散乱されるイオンのエネルギーと収量から固体内部の情報を得るというものである。また比誘電率の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、更にその上にアルミニウム電極を形成し、シリコン層と電極との間に比誘電率メータの電極を接続して測定した。

【0013】また層間絶縁膜として用いる場合には密着

性や硬度性が要求されるため、上述のCF膜について密着性と硬度性とを測定したところ、Fの含有量と密着性との間には図3に示す関係があり、またFの含有量と硬度性との間には図4に示す関係があることを見出した。

【0014】ここで密着性の測定については、ペアシリコン表面にCF膜を形成し、このCF膜表面に密着試験子を接着剤で固定し、試験子を引き上げてCF膜がペアシリコンから剥がれたときの試験子単位面積当りの引き上げ力(kg/cm^2)の大きさを指標とした(セバスチャン法)。硬さの測定については島津ダイナミック超微小硬度計DUH-200を用い、稜間隔115度、圧子先端曲率半径0.1 μm 以下の三角錐圧子により試験荷重500mgf、負荷速度29mgf/sec試験荷重保持時間5secの条件でCF膜に対して押し込み試験を行った。押し込み深さをD(μm)とすると、係数(37.838) \times 荷重/ D^2 を硬さの指標(ダイナミック硬度)とした。

【0015】この結果により密着性については上述の試験の場合、200 kg/cm^2 以上あればデバイスに組み込んだときに膜剥がれのおそれはなく、このためFの含有量が6%以下であるCF膜を形成すればよいことを見出した。また硬度性については、あまり小さいと例えば表面を機械的研磨して平坦化するエッチバック工程が困難になるため、40以上好ましくは50以上であることが必要であり、このためFの含有量が6%以下であるCF膜を形成すればよいことを見出した。

【0016】このような結果に対して考察すると、比誘電率を低くするためには膜中のFの含有量を多くすればよいが、Fの含有量が多過ぎると密着性が悪くかつ硬さが小さくなる。この理由は密着性及び硬さは膜中のC-C結合に寄与していると推察され、Fの含有量が多いとC-C結合が少なくなるためと考えられる。従って比誘電率が低く、かつ十分な密着性、硬さを確保するためには、Fの含有量は8~6%とすることが望ましい。

【0017】続いてこのようなCF膜の製造方法について説明する。まずCF膜を製造するために用いられるプラズマ処理装置の一例について図5により説明する。図示するようにこのプラズマ処理装置は、例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2はプラズマを発生させるプラズマ室21と、この下方に連通させて連結された成膜室22とからなる。なおこの真空容器2は接地されてゼロ電位になっている。

【0018】この真空容器2の上端にはマイクロ波を透過する部材により形成された透過窓23が気密に設けられており、容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば2.45GHzのプラズマ発生用高周波供給手段としての高周波電源部24に接続された導波管25が設けられており、高周波電源部24にて発生したマイクロ波Mを導波管25で

案内して透過窓23からプラズマ室21内へ導入し得るようになっている。

【0019】プラズマ室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したプラズマガスノズル26が設けられると共に、このノズル26には図示しないプラズマガス源、例えばArガスやO₂ガス源が接続されており、プラズマ室21内の上部にArガスやO₂ガス等のプラズマガスをムラなく均等に供給し得るようになっている。なお図中ノズル26は図面の煩雑化を避けるため2本しか記載していないが、実際にはそれ以上設けている。

【0020】またプラズマ室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁界形成手段として例えばリング状の主電磁コイル27が配置されると共に、成膜室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル28が配置され、プラズマ室21から成膜室22に亘って上から下に向かう磁界例えば875ガウスの磁界Bを形成し得るようになっている。ECRプラズマ条件が満たされている。なお電磁コイルに代えて永久磁石を用いてもよい。

【0021】このようにプラズマ室21内に周波数の制御されたマイクロ波Mと磁界Bとを形成することにより、これらの相互作用により上記ECRプラズマが発生する。このとき、前記周波数にて前記導入ガスに共鳴作用が生じてプラズマが高い密度で形成されることになる。すなわちこの装置は電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ処理装置を構成することになる。

【0022】一方前記成膜室22の上部即ちプラズマ室21と連通している部分には、リング状の成膜ガス供給部30が設けられており、内周面から成膜ガスが噴出するようになっている。また成膜室22内には載置台3が昇降自在に設けられている。この載置台3は例えばアルミニウム製の本体31上にヒータを内蔵した静電チャック32を設けてなり、この静電チャック32の電極(チャック電極)33に、ウエハWにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように例えば高周波電源部34が接続されている。そしてまた成膜室22の底部には排気管35が接続されている。

【0023】次に上述の装置を用いて被処理基板であるウエハ10上にCF膜よりなる層間絶縁膜13を形成する方法について説明する。まず真空容器2の側壁に設けた図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成された被処理体であるウエハ10を図示しないロードロック室から搬入して載置台3上に載置する。

【0024】続いてこのゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管35より内部雰囲気を排出して所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル26からプラズマ室21内へプラズマガス例えばArガスを導入すると共に、成膜ガス供給部30から成膜室22内へ成膜ガス例えばC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々流量6

10

20

30

40

50

0 sccm及び30 sccmで導入する。そして真空容器2内を例えば0.1 Paのプロセス圧に維持し、かつプラズマ発生用高周波電源部34により載置台3に13.56 MHz、1500 Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台3の表面温度を320°Cに設定する。

【0025】プラズマ発生用高周波電源部24からの2.45 GHzの高周波（マイクロ波）Mは、導波管25を搬送されて透過窓23を透過してプラズマ室21内へ導入される。このプラズマ室21内には、プラズマ室21の外側に設けた主電磁コイル27と補助電磁コイル28とにより発生した磁界Bが上方から下方に向けて例えば875 Gaussの強さで印加されており、この磁界Bとマイクロ波Mとの相互作用でE（電界）×H（磁界）を誘発して電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりA_rガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。なおA_rガスを用いることによりプラズマが安定化する。

【0026】プラズマ生成室21より成膜室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC、F、ガス及びC₂H₂ガスを活性化させて活性種を形成する。一方プラズマイオンこの例ではA_rイオンはプラズマ引き込み用のバイアス電圧によりウエハ10に引き込まれ、ウエハ10表面のパターン（凹部）の角を削り取って間口を広げ、このスパッタエッチング作用と平行して活性種によりCF膜が成膜されて凹部内に埋め込まれる。

【0027】このようにして成膜したCF膜について、上述の方法によりFの含有量と、比誘電率、密着性、硬度性を測定したところ、Fの含有量は22%であり、比誘電率は「2.4」、密着性は412、硬度は192であって、層間絶縁膜として好ましいものであることが確認された。

【0028】上述の製造方法においては、成膜ガスとしてC_nF_mガスとC_kH_sガス（n, m, k, sは整数）とを組み合わせるによりFの含有量の異なる種々の組成のCF膜を形成することができる。この際C_nF_mガスとしては、CF₄、C₂F₆、C₃F₈、F₂、C₄F₁₀などを用いることができ、またC_kH_sガスとしてはH₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀などを用いることができる。またC_nF_mガス及びC_kH_sガスに加えてH₂ガスを添加してもよい。またこれらの成膜ガスの流量を変えることによりFの含有量の異なるCF膜を形成することができる。

【0029】ここで成膜ガスとしては、原料ガスであるCF系のガスとして二重結合あるいは三重結合のガス例えばC₂F₂ガスやC₃F₄ガスを用いるようにしてもよいし、一つのCに4個のCF基が結合している分子構造のガス例えばC(CF₃)₄、やC(C₂F₅)₄などを単独あるいは既に述べたC_nF_mガスやC_kH_sガスなどと混合して用いてもよい。更に原料ガスとしてはC

HF系のガス例えばCH₃（CH₃）、CH₃F、CH₃（CH₃）、CH₃F、CH₃（CH₃）、CH₃F、CHCH₃、F₂、CHF₃、CH₃F及びCH₃F₂などを用いてもよい。

【0030】また成膜ガスの種類や流量が同じ場合には、マイクロ波電力、載置台の温度、真空容器2内の圧力やバイアス電力を変えることにより、Fの含有量の異なるCF膜を形成することができる。例えば他の条件が同じであれば、載置台の温度が高いほどFの含有量が少なくなり、また圧力が高くなる程、マイクロ波電力やバイアス電力が大きくなる程、Fの含有量が少なくなる。

【0031】続いて本発明の他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、例えば図6に示すように、上述のCF膜からなる層間絶縁膜13の上面にキャップ膜4を形成したことである。このキャップ膜4は例えばSiO₂、SiOF、SiBN、SiN、SiC、a-CiH（水素化アモルファスカーボン膜、以下「a-C」という）、BN等の絶縁層により形成されており、例えば100オングストローム以上の膜厚を有している。

【0032】そしてこのキャップ膜4は、上述の方法によりウエハ10上にCF膜13を成膜した後、上述のプラズマ処理装置において、成膜ガスやマイクロ波電力、圧力、載置台温度等の処理条件を変えて成膜処理を行うことによりCF膜13上に成膜される。例えばキャップ膜4としてSiO₂膜を成膜する場合には、マイクロ波電力2000 W、圧力0.27 Pa、載置台温度200°Cの条件下、成膜ガスとしてSiH₄ガスを80 sccmの流量で導入することにより成膜処理が行われる。

【0033】このようにCF膜13上にキャップ膜4を形成すると熱的安定性が向上するという効果がある。熱的安定性とは、高温になってもFの抜けが少ないということである。即ち図1に示す半導体装置では、上段側及び下段側のA1配線層14を互に電気的に接続するために、CF膜13を成膜した後ビアホール16を形成して例えばWの埋め込みが行われるが、この埋め込み工程は例えば450°C程度の温度下で行われる。またビアホール16へA1を流し込む場合もあるが、このリフロー工程は約400°C以上で行われる。

【0034】このようにCF膜13が成膜温度よりも高い温度に加熱されたときにFが抜けるが、CF膜13の表面にキャップ膜4を形成すれば、キャップ膜4はCF膜13よりも緻密であり、Fはこのキャップ膜4を透過しにくいいため、Fの抜けが少ない。Fの抜けが多いと比誘電率が上がるし、CF膜自体の収縮による膜剥離が起こり、更にはガスとして抜けることからCF膜とW膜との界面での剥離も起こりやすく、またA1配線層14のエッチング時に用いられるClとFとの存在下でA1の腐食のおそれもある。従って熱的安定性が大きい方が望ましい。

【0035】また SiO_2 、 SiOF 、 SiBN 、 SiN 、 SiC 、 $\alpha\text{-C}$ 、 BN 等の絶縁層は硬度が588.5程度とCF膜よりも大きいため、CF膜13の表面にキャップ膜4を設けることにより、次工程のCMP工程で次のような効果が得られる。このCMP工程は、A1配線層14が形成されたウエハ10にCF膜13を形成した後、不要な部分を削り取ってCF膜13の表面を平坦にするために行われるものであり、例えば回転パットにポリウレタン等の研磨布を貼り付けてこの研磨布をウエハ10に圧接させ、回転パットを回転させながら前記研磨布の表面に供給された研磨剤により、ウエハ10の研磨対象物を研磨することにより行われる。

【0036】先ずCF膜13の表面にキャップ膜4が形成されていない場合におけるCMPの作用について説明する。CMP工程は、図7(a)に斜線で示す山領域41を研磨して削り取ろうとするものであり、研磨布は柔らかいので山領域41に密着しながら研磨して削り取っていく。ところがこの際山領域41の研磨が進み、山領域41とその他の領域42との段差が少なくなってくると、当該領域42も研磨布が当たるので、これによりこの領域42も追従して研磨されてしまう。従ってCMPを行うと山領域41とその他の領域42との段差は減るものの、当該領域42の膜厚が薄くなってしまふ。

【0037】一方CF膜13の表面にキャップ膜4が形成されている場合は、CMPの初期段階では、図7(b)に斜線で示す山領域41が研磨により削り取られていく。この際先ずキャップ膜4が削り取られて、次いでCF膜13が削り取られていく。そして研磨が進み、山領域41とその他の領域42との段差が少なくなってくると、研磨布がキャップ膜4にも当たるようになるが、キャップ膜4はCF膜13より硬いので、その他の領域42が山領域41に追従して削り取られるおそれがない。このためその他の領域42の膜厚が薄くなってしまうことが抑えられる。

【0038】また山領域41が削り取られて、この領域41の上面とその他の領域42の上面とが揃ってくると、キャップ膜4が研磨されて削り取られることになるが、既述のようにキャップ膜4はCF膜13よりも硬いことから研磨速度が小さくなる。ここで図8において、CMP速度の時間変化を、実線はキャップ膜4を形成した場合、点線はキャップ膜4を形成しない場合について示す。このようにCMP速度は山領域41を研磨しているときは大きく、研磨が進んでくると徐々に小さくなっていくが、キャップ膜4を設けた場合にはCMP速度の低下の程度が大きくなる。従ってこのCMP速度の低下が判断しやすいので、CMP工程の終了時も判断しやすくなり、研磨不足や研磨過剰が抑えられてCF膜をより平坦にすることができる。

【0039】またキャップ膜4を設けると、CF膜13の表面が硬いキャップ膜4により保護された状態となる

ことから、搬送時において取扱い性が向上するという効果も得られる。ここでキャップ膜4の膜厚を100オングストローム以上に設定することが望ましいのは、仮に膜厚を50オングストローム程度にしようすると、キャップ膜4が成膜されない領域ができてしまうおそれがあり、これを避けるためである。さらに SiO_2 等は比誘電率は「4」とCF膜13よりも高いが、このキャップ膜4の膜厚は100オングストロームであるのに対してCF膜13の膜厚は8000オングストロームであり、キャップ膜4はCF膜13よりも非常に薄いので、キャップ膜4がCF膜13の比誘電率に与える影響はほとんど無視することができる。

【0040】ここで本実施の形態の効果を確認するために行った実験例について説明する。図5に示すプラズマ成膜装置を用い、 C_4H_8 ガス、 C_4H_8 ガスを成膜ガスとし、先の実施の形態と同様のプロセス条件により膜厚が8000オングストロームのCF膜を成膜した。次いでマイクロ波電力2000W、圧力0.27Pa、載置台温度200℃の下、成膜ガスとして SiH_4 ガスを80sccmの流量で導入して、 SiO_2 膜からなる膜厚100オングストロームのキャップ膜を成膜した。そしてこのキャップ膜が形成されたCF膜についてTDSスペクトル(Thermal Desorption Spectroscopy:昇温脱離ガス分析法)を測定した。また同様の条件で成膜したキャップ膜を形成しないCF膜についてもTDSスペクトルを測定した。この結果を図9及び図10に夫々示す。

【0041】図9に示すTDSスペクトルはキャップ膜を形成したCF膜のスペクトルを示し、図10はキャップ膜を形成しないCF膜のスペクトルを夫々示しており、このスペクトルではCF膜を加熱したときにCF膜から発散されるガスの量が示されている。この図よりキャップ膜を形成したCF膜では、キャップ膜を形成しない場合に比べてCFやFの発散量が少ないことが認められ、この結果によりキャップ膜を形成すると熱的安定性に効果があることが確認された。

【0042】さらにこのキャップ膜を形成したCF膜とキャップ膜を形成しないCF膜とについて比誘電率を測定したところ、キャップ膜を形成したCF膜では比誘電率は2.41であり、キャップ膜を形成しないCF膜では比誘電率は2.40であって、キャップ膜を形成しても比誘電率はそれ程高くないことが確認された。

【0043】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点はCF膜を多層構造としたことである。ここで多層構造とは、例えば図11(a)に示すように、CF膜13の下面側に下部膜51を形成することにより2層構造とした2層膜や、図11(b)に示すように、CF膜13の下面側に下部膜51を形成すると共に、CF膜13の上面側に上部膜52を形成することにより3層のサン

ドイツ構造とした3層膜をいう。

【0044】前記2層膜の下部膜51としては、SiC膜、a-C膜、Fの含有量が8%以下のCF膜や、膜の下部側はa-Cであるが上部側へ向けて次第にFの含有量が多くなっていく膜（以下これを「傾斜膜」という）等の密着性の大きい膜を用いることができる。またこれら膜の膜厚としては、後述する実験結果により膜厚が大きくなる程密着性が向上するが、比誘電率も高くなってしまふ傾向にあることから100~1000オングストロームとすることが望ましい。また2層膜のCF膜13は膜厚が10000オングストローム程度に形成されており、例えばFの含有量が8~72%のCF膜により構成されている。

【0045】前記3層膜の下部膜51や上部膜52としても、2層膜の下部膜51と同様の膜を用いることができるが、下部膜51の膜厚は100~1000オングストロームとすることが望ましく、上部膜52の膜厚は100~1000オングストロームとすることが望ましい。また3層膜のCF膜13は膜厚が10000オングストローム程度に形成されており、例えばFの含有量が8~72%のCF膜により構成されている。

【0046】前記2層膜は、上述のプラズマ処理装置において、先ずウエハ10上に下部膜51を成膜した後、この下部膜51上にCF膜13を成膜することにより形成される。また3層膜は、同様にして2層膜を形成した後、CF膜13上に上部膜52を成膜することにより形成される。ここでa-C膜は成膜ガスとしてC、H、ガス単独、あるいはC、H、ガス+H、ガスを用いることにより成膜され、SiC膜はC、H、ガス+SiH、ガス（Si、H、ガス、SiF、ガス）を用いることにより成膜され、傾斜膜はC、F、ガスとC、H、ガスとを流量を変化させながら成膜室22に導入することにより成膜される。

【0047】上述の2層膜では、下部膜51が密着性の高い膜により形成されているため、2層膜の下段側の層例えば図11(a)に示す例ではBPSG層12との密着性が向上する。既述のように、CF膜13は比誘電率を高くするとBPSG層12やシリコン基板11との密着力が小さくなる傾向にあるため、CF膜13を単層で用いる場合には、CF膜13の比誘電率を高くし過ぎるとCF膜13がBPSG層12から剥がれてしまうので、それ程比誘電率を高くすることができない。ところが2層膜の場合には、下部膜51とBPSG層12との密着性が高い上、下部膜51は上述のようにCを含む膜であるので、CF膜13と下部膜51との密着性はCF膜13とBPSG層12との密着性に比べてかなり高く、CF膜13の比誘電率を低くしてもCF膜13とBPSG層12との間で膜剥がれが生じるおそれはない。従って2層膜ではCF膜13の比誘電率を低くしても、下段側の層との密着性が向上する。

【0048】この際2層膜の場合には、上述のようにCF膜の単層膜に比べて、CF膜13自体の比誘電率をより低くすることができ、また下部膜51の比誘電率は、a-C膜を用いると「4」、SiC膜を用いると「8」であって、CF膜13よりも高いものの、これらの膜厚はCF膜13に比べて1/100程度と非常に薄く、これら下部膜51がCF膜13の比誘電率に与える影響はほとんど無視することができるので全体の比誘電率をより低くすることができる。さらにこの2層膜は複数段積層して形成することもでき、この場合には上段側のCF膜13、特にCF膜13のA1配線層14との密着性が向上する。

【0049】また上述の3層膜では、2層膜と同様に下段側の層例えばBPSG層12との密着性が向上し、全体の比誘電率を低くすることができる。さらに上部膜52が設けられていることから上段側の層との密着性が向上する。例えば図11(b)に示す例のように上段側にCF膜13の単層膜が形成されている場合には、仮に3層膜の代わりにCF膜13の単層膜を用いると、A1配線層14とCF膜13との密着性が悪いので、CF膜13の比誘電率を高くし過ぎるとCF膜13とA1配線層14との間で膜剥がれが生じてしまう。

【0050】一方3層膜の場合には、上部膜52とA1配線層14との密着性が高い上、上部膜52とCF膜13との密着性は、既述のように上部膜52はCを含む膜であってかなり高いので、CF膜13の比誘電率を低くしてもCF膜と上部膜52との間で膜剥がれが生じるおそれはない。従って3層膜ではCF膜13の比誘電率を低くしても、上段側の層、特にA1配線層14との密着性が向上する。さらに上部膜52はCF膜13よりも硬度が大きいため、上述のキャップ膜4を設けた場合と同様に熱的安定性が向上すると共に、CMP工程における効果やCF膜の表面の保護効果も得られる。

【0051】続いて本発明者らが行った実験例について説明する。先ず下部膜51としてa-C膜、SiC膜を用いた2層膜を形成し、下部膜51の膜厚を変えて、下段側のシリコン基板に対する密着性を上述のセバスチャン法により測定した。この際CF膜、a-C膜、SiC膜の成膜条件は次の通りとした。

(CF膜) 図5に示すプラズマ処理装置を用いて、成膜圧力: 0.2 Pa、マイクロ波電力: 2.7 kW、高周波電力: 1.5 kW、ウエハの温度: 350℃の下で、成膜ガスとして、C、F、ガス60 sccm、C、H、ガス30 sccmを導入し、プラズマガスとしてArガス150 sccmを導入して成膜処理を行った。

(a-C膜) 成膜ガスとして、C、H、ガス100 sccm、H、ガス30 sccmを導入し、プラズマガスとしてArガス300 sccmを導入して成膜処理を行った。その他の条件はCF膜の成膜条件と同様とした。

(SiC膜) 成膜ガスとして、SiH、ガス40 scc

m、C₂H₄、ガス30sccmを導入し、プラズマガスとしてArガス100sccmを導入して成膜処理を行った。その他の条件はCF膜の成膜条件と同様とした。

【0052】この結果を図12において、図12(a)にa-C膜を用いた場合、図12(b)にSiC膜を用いた場合について夫々示す。ここでCF膜は膜厚が10000オングストローム、Fの含有量が22%、比誘電率が2.4であった。この結果からいずれの場合においても下部膜51の膜厚が厚くなると、下段側のシリコン基板との密着性が大きくなることが認められ、特にSiCを用いた場合に密着性が大きくなることが確認された。

【0053】ここでa-C膜を用いた場合では、膜厚が100オングストロームになると密着性が900kg/cm²を越え、100オングストローム以上では密着性の上昇の程度が小さいことから、膜厚は100オングストローム程度にすることが望ましい。またSiC膜を用いた場合では、膜厚が100オングストロームになると密着性が1000kg/cm²を越え、100オングストローム以上では密着性の上昇の程度が小さいことから、膜厚は100オングストローム程度にすることが望ましい。

【0054】次に下部膜51として、a-C膜、SiC膜、傾斜膜を用いた2層膜を形成し、下段側のシリコン基板に対する密着性を上述のセバスチャン法により測定した。またCF膜の単層膜を形成して同様に密着性を確認した。この際CF膜、a-C膜、SiC膜の成膜条件は上述の通りとした。また夫々の膜厚は、下部膜51がa-C膜、SiC膜の場合は、下部膜51の膜を100オングストローム、CF膜13の膜厚を10000オングストロームとし、傾斜膜の場合には下部膜51の膜を1000オングストローム、CF膜13の膜厚を8000オングストロームとした。また傾斜膜としては、a-C膜とCF膜との混成膜(a-C混成)と、SiC膜とCF膜との混成膜(SiC膜混成)とを次の条件により形成した。

(a-C混成傾斜膜)成膜ガス：C₂F₄、ガス0sccm、C₂H₄、ガス100sccm、H₂、ガス30sccm、プラズマガス：Arガス300sccmから、成膜ガス：C₂F₄、ガス60sccm、C₂H₄、ガス30sccm、H₂、ガス0sccm、プラズマガス：Arガス150sccmまで時間にリニアに連続的に変化させて導入して成膜処理を行った。その他の条件はCF膜の成膜条件と同様とした。

(SiC混成傾斜膜)成膜ガス：C₂F₄、ガス0sccm、C₂H₄、ガス100sccm、SiH₄、ガス120sccm、H₂、ガス30sccm、プラズマガス：Arガス300sccmから、成膜ガス：C₂F₄、ガス60sccm、C₂H₄、ガス30sccm、H₂、ガス0sccm、プラズマガス：Arガス150sccmまで時間

にリニアに連続的に変化させて導入して成膜処理を行った。その他の条件はCF膜の成膜条件と同様とした。

【0055】この結果を図13に示す。この結果からいずれの場合においても2層膜とした場合には、CF膜の単層膜に比べて下段側のシリコン基板に対する密着性が2倍近く大きくなることが認められ、特にSiCを用いた場合には密着性が大きくなることが確認された。

【0056】続いて下部膜51が100オングストロームのa-C膜、上部膜52が100オングストロームのa-C膜からなる3層膜(a-C/CF/a-C)と、下部膜51が100オングストロームのa-C膜、上部膜52が100オングストロームのSiC膜からなる3層膜(SiC/CF/a-C)と、下部膜51が100オングストロームのSiC膜、上部膜52が100オングストロームのa-C膜からなる3層膜(a-C/CF/SiC)と、下部膜51が100オングストロームのSiC膜、上部膜52が100オングストロームのSiC膜からなる3層膜(SiC/CF/SiC)とを形成し、これらの3層膜と上段側のA1層との密着性を測定した。ここでいずれの3層膜も、CF膜13はF含有量22%、膜厚10000オングストロームとした。

【0057】この際密着性の測定については、図14に示すように、シリコンウエハの表面に3層膜を形成し、この3層膜の表面に8000オングストロームのA1層を形成し、このA1層表面に密着試験子を接着剤で固定し、試験子を引き上げてA1層が3層膜から剥がれたときの試験子単位面積当りの引き上げ力(kg/cm²)の大きさを指標とした。またCF膜13の単層膜と、下部膜51として100オングストロームのa-C膜を用いた2層膜についても同様に密着性を測定した。この場合においても、CF膜13はF含有量22%、膜厚10000オングストロームとした。これらの結果を図15に示す。

【0058】これらの結果より、3層膜では、単層膜や2層膜に比べて上段側のA1層との密着性が格段に大きくなることが認められ、特に上部膜52としてSiC膜を用いた場合に密着性が大きくなることが確認された。

【0059】さらに上述の実験例の単層膜と2層膜と3層膜とについて比誘電率を測定したところ、比誘電率は単層膜では2.40、2層膜では2.41程度、3層膜では2.43程度であり、2層厚や3層膜のような多層構造としても比誘電率はそれ程高くないことが確認された。

【0060】以上において本実施の形態では、層間絶縁膜を複数段形成する場合には、例えば図11(b)に示すように、最下段の層間絶縁膜を3層膜とし、この3層膜の上面に単層膜を形成し、この単層膜の上段側は2層膜により構成することが望ましい。このようにすると層間絶縁膜の比誘電率を低くしながら、密着性を向上させることができる。

【0061】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。この実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、例えば上述の3層膜を、複数の真空処理室及びカセット室を共通の搬送室に接続したクラスタツールなどと呼ばれているプラズマ処理装置を用いて形成したことである。

【0062】先ず本実施の形態で用いられるプラズマ処理装置について図16により説明すると、60は搬送アーム60aが配置された搬送室であり、この搬送室60には第1の真空処理室61と、第2の真空処理室62と、第3の真空処理室63と、2個のカセット室64、65とが気密に接続されている。前記真空処理室61～63は、上述の図5に示すプラズマ処理室と同様に構成されている。またカセット室64、65は真空処理室と大気雰囲気との間に介設される予備真空室であり、大気雰囲気側との間を開閉する図示しないゲートドアを備えている。

【0063】続いてこの装置を用いて、下部膜51としてa-C膜、上部膜52としてSiC膜を備えた3層膜を形成する場合について説明する。この装置においては、前記第1の真空処理室61と第2の真空処理室62とにおいて、下部膜51とCF膜13の成膜処理が並行して行われ、第3の真空処理室63において上部膜52の成膜処理が行われる。

【0064】具体的には、例えば第1の真空処理室61において、例えば圧力0.2Pa、マイクロ波電力2.7kW、高周波電力1.5kW、ウエハ温度350℃の下で、成膜ガスとしてC₂H₄ガス及びH₂ガスを、夫々100sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを300ガスの流量で導入することにより下部膜51を100オングストローム成膜する。この後成膜ガスとしてC₂F₄ガス及びC₂H₂ガスを、夫々60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150ガスの流量で導入して、CF膜13を10000オングストローム成膜する。

【0065】この後CF膜13が形成されたウエハ10を第1の真空処理室61から第3の真空処理室63に搬送アーム60aにより搬送し、ここで例えば圧力0.2Pa、マイクロ波電力2.7kW、高周波電力1.5kW、ウエハ温度350℃の下で、成膜ガスとしてSiH₄ガス及びC₂H₂ガスを、夫々40sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150ガスの流量で導入することにより、上部膜52を300オングストローム成膜する。

【0066】この際第1の真空処理室61と第2の真空処理室62とでは並行して下部膜51とCF膜13の成膜処理が行われており、CF膜13が形成されたウエハ10は第1の真空処理室61と第2の真空処理室62とから交互に第3の真空処理室63に搬送される。

【0067】このような方法で3層膜を形成した場合には、例えば1つの真空処理室において、成膜ガスを変えて3層膜を形成する場合に比べて次のような効果が得られる。即ち1つの真空処理室において3層膜を形成する場合には、1枚のウエハ10に対して下部膜51とCF膜13と上部膜52とを、途中で成膜ガスを変えながら成膜した後、次のウエハ10に3層膜を形成するようにしていた。

【0068】ここでウエハ10の成膜処理の際には、載置台や真空処理室の内壁等にも膜が付着してするが、この付着した膜の量が多くなるとパーティクルの原因になるおそれがある。従来方法では、真空処理室に上部膜52であるSiC膜も付着してしまうが、このSiC膜は比誘電率が「8」と高いので、CF膜13を形成しているときにSiCがパーティクルとして混入するとCF膜13の組成が変化してしまい、比誘電率が高くなるおそれがある。これに対し本実施の形態では、上部膜52は第3の真空処理室63でCF膜13とは別個に成膜されるので、CF膜13の成膜処理の際にSiCがパーティクルとして混入するおそれはない。

【0069】また本方法では、2つの真空処理室61、62で並行して下部膜51とCF膜13との成膜処理を行い、第3の真空処理室63で上部膜52の成膜処理を行っているの、3層膜の成膜処理のスループットが向上する。即ちCF膜13の成膜処理には膜厚が厚い分、下部膜51や上部膜52の成膜処理に比べて時間がかかるが、このCF膜13の成膜処理を2つの真空処理室61、62で行うため、単位時間当たりのCF膜13の処理量が2倍になると共に、一方の真空処理室61から第3の真空処理室63にウエハ10を搬送する搬送時間も他方の真空処理室62で成膜処理を行うことができるため、よりスループットが向上する。

【0070】実際に本発明者らは図13に示す装置を用いて、第1及び第2の真空処理室61、62内において上述の条件で100オングストロームの下部膜51と10000オングストロームのCF膜13を形成した後、第3の真空処理室63において300オングストロームの上部膜52を形成して25枚のウエハ10に対して処理を行った場合と、従来方法により1つの真空処理室において下部膜51、CF膜13、上部膜52とを形成して25枚のウエハ10に対して処理を行った場合とにおいてトータルの処理時間を測定し、1時間当たりのウエハ10の処理枚数を求めた。この結果従来方法では1時間当たりのウエハ10の処理枚数は15枚であるのに対し、本発明方法では1時間当たりのウエハ10の処理枚数は20枚であって本発明方法によりスループットが向上することが認められた。

【0071】以上において本実施の形態は2層膜の製造に適用してもよい。この場合には、例えば第1の真空処理室51にて下部膜51が形成され、この後第2の真空

処理室52と第3の真空処理室53においてCF膜13が形成される。このようにすると、成膜時間が長くなるCF膜13を2つの処理室で並行して成膜することができるので、スループットを向上させることができる。

【0072】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態では、半導体チップの最外殻に設けられたバッシベーション膜（保護膜）の好ましい構造について説明する。一般的に半導体チップを形成する際、図17に示すように、最上段の配線71上にプラズマCVDによりSi₃N₄（窒化シリコン）層72を形成し、さらにこのSi₃N₄層72の上面にポリイミド73を塗布することにより2層の保護膜を形成している。そしてこの後例えば射出成型により樹脂をモールドしてパッケージングを行ない、パッケージチップが構成されている。

【0073】前記保護膜について説明すると、保護膜としては水分等から半導体チップを保護するために耐湿性が要求されると共に、前記射出成型の際の応力を緩和して内部の半導体チップに応力が発生することを抑えるために応力緩和性も要求される。一般に緻密で固い膜は耐湿性があるが応力緩和性が小さく、一方応力緩和性の大きい膜は耐湿性が小さい。このように耐湿性と応力緩和性とは相反する性質を有するため1つの膜で構成することはできず、従来では耐湿性の大きい膜Si₃N₄、72と、応力緩和性の大きいポリイミド73とを組み合わせで保護膜としていた。そしてこれらの膜は、上述のように膜の形成方法が異なるため、1つの工程で同時に形成することはできず、2工程により形成されていた。

【0074】本実施の形態はこのような保護膜をCF膜により形成するものであり、従来のSi₃N₄層に相当する層として耐湿性の大きいCF膜81を用い、ポリイミドに相当する層として応力緩和性の大きいCF膜82を用いたものである。この際耐湿性の大きいCF膜81としては例えばFの含有量が40～72%、膜厚が5000～10000オングストロームのCF膜を用いることができ、一方応力緩和性の大きいCF膜82としては例えばFの含有量が8～40%、膜厚が5000～50000オングストロームのCF膜を用いることができる。

【0075】このように2層のCF膜を用いて保護膜を形成すると、これらのCF膜81、82は成膜条件を変えることにより形成することができるので、例えば図5に示すプラズマ処理装置を用いて1つの工程で形成することができる。特に従来ではポリイミド塗布工程に時間がかかっていたが、本実施の形態ではこのポリイミド塗布工程が不要となるため、保護膜を形成する場合の処理時間を大幅に短縮することができ、スループットが向上すると共に、作業が容易になる。

【0076】ここで上述の保護膜を形成するための実施例について説明する。図5に示すプラズマ処理装置にお

いて、圧力0.2Pa、マイクロ波電力2.7kW、高周波電力1.5kW、主電磁コイル電流200A、補助電磁コイル電流160Aの条件の下、成膜ガスとしてC₄F₈ガス及びC₂H₂ガスを夫々60sccm、30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入して、配線71が形成されたチップ（図18（a）参照）に対して、図18（b）に示すように、耐湿性の大きいCF膜81を5000オングストロームの膜厚で形成し、次いで高周波電力を2kWとし、成膜ガスとしてC₄F₈ガス及びC₂H₂ガスを夫々60sccm、30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入して、図17（c）に示すように、応力緩和性の大きいCF膜82を50000オングストロームの膜厚で形成した。

【0077】このようにして25枚のウェハに保護膜を形成した場合と、従来の方法で25枚のチップに対して保護膜を形成した場合とについてトータルの処理時間を比較したところ、本実施の形態では従来例に比べて処理時間が90分短縮され、スループットが向上することが確認された。

【0078】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態では、層間絶縁膜としてCF膜を用いる場合に、このCF膜と下段側の層との密着性を向上させるために有効なプロセスについて述べる。この方法について、図19により、BPSG層12の上にCF膜を形成する場合において説明すると、図19（a）はBPSG層12の上にA1配線層14が形成された状態を示している。

【0079】そしてこのプロセスでは、図19（b）に示すように、このBPSG層12の表面に例えばArやO₂等のプラズマを照射する。具体的には、図5に示すプラズマ処理装置において、例えばマイクロ波電力1500W、圧力0.2Pa、主電磁コイル27電流200A、補助電磁コイル28電流200A、載置台3の表面温度200℃の条件の下で、載置台3に250Wのバイアス電圧を印加し、プラズマガスノズル26からArガス及びO₂ガスを夫々150sccm及び200sccmの流量で導入することにより、例えば20秒処理を行なう。

【0080】その後図19（c）に示すように、例えばマイクロ波電力2700W、圧力0.2Pa、主電磁コイル27電流200A、補助電磁コイル28電流200A、載置台3の表面温度200℃の条件の下で、載置台3に1500Wのバイアス電圧を印加し、プラズマガスノズル26からプラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入すると共に、成膜ガス供給部30から成膜ガス例えばC₄F₈ガス及びC₂H₂ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入することにより、BPSG層12の表面にCF膜13を成膜する。

【0081】このようにBPSG層12にAr等のプラズマを照射してから、CF膜13を成膜すると、このBPSG層12とCF膜13との密着性が向上するという効果が得られる。この際BPSG層12に照射するプラズマとしては、ArガスやNeガス等の希ガスやO₂、N₂ガス、H₂ガス、H₂Oガス、N₂Oガス等のプラズマを用いることができる。

【0082】ここで上述の効果が得られる理由について説明する。上述のAr等のプラズマを照射すると、BPSG層12の表面がこのプラズマにより叩かれ、当該表面に数オングストローム〜数十オングストロームの凹凸が生じる。このように表面に凹凸が生じると、BPSG層12の表面積が大きくなり、凹凸が生じない場合に比べてBPSG層12とCF膜13とが接触する面積が大きくなることからその分物理的な密着性が大きくなると考えられる。

【0083】また下段側にCF膜13が形成されている場合であって、H₂やH₂O等のプラズマを照射する場合には、下段側のCF膜13の表面のFがH₂やH₂Oのプラズマと反応してHFとして持って行かれるので、当該CF膜13の表面が活性化される。従ってCF膜13の成膜処理ではこの活性化された表面にCF膜が形成されるので、活性化されていない表面にCF膜が形成される場合に比べて化学的な密着性が向上すると考えられ、この場合には上述の物理的な密着性とこの化学的な密着性の相乗効果により密着性が大きくなると推察される。

【0084】次に本実施の形態の効果を確認するために行なった実施例について説明する。図5に示すプラズマ処理装置において、上述の条件でペアシリコン上にプラズマを照射し、次いで上述の条件でこのペアシリコンの表面にCF膜13を成膜した。この際プラズマ照射の処理時間を変えてプラズマの照射とCF膜の成膜とを行ない、テープテストにより密着性を確認した。またペアシリコンをTh-SiO₂（シリコン熱酸化膜）に変えた場合についても同様の実験を行なった。この結果を図20に示す。

【0085】図20には、テープテストの結果について、膜剥がれが生じない場合を「○」、膜剥がれが生じる場合を「×」で夫々示している。この結果により、ペアシリコン、Th-SiO₂共に、プラズマ照射の処理時間が10秒以上であれば膜剥がれが生じないことが確認され、プラズマ照射により密着性が向上することが認められた。

【0086】続いて上述の実施例において高周波電力を変えてCF膜の密着性を確認した。この際その他の条件は上述の条件と同様とし、プラズマ照射の処理時間は10秒とした。この結果を図21に示す。この結果により、ペアシリコン、Th-SiO₂共に、高周波電力が250W以上であれば膜剥がれが生じないことが確認され、プラズマ照射により密着性が向上することが認め

れた。

【0087】次に上述の実施例においてArガスの流量を変えてCF膜の密着性を確認した。この際その他の条件は上述の条件と同様とし、プラズマ照射の処理時間は30秒とした。この結果を図22に示す。この結果により、ペアシリコン、Th-SiO₂共に、Arガスの流量が150sccm以上であれば膜剥がれが生じないことが確認され、プラズマ照射により密着性が向上することが認められた。

【0088】このように本実施の形態では、CF膜を成膜する前に下段側の層にプラズマを照射しているので、CF膜と下段側の層との密着性を向上させることができる。以上において本実施の形態では、下段側の層としては、上述のBPSG層の他、CF膜、ペアシリコン、Th-SiO₂等を用いることができ、これらの層に対してCF膜を形成する場合に適用することができる。

【0089】続いて本発明の半導体装置においてアルミニウム配線の上にTiN（チタンナイトライド）の密着層を形成した場合に好適なプロセスについて述べる。アルミニウムはFだけではほとんど腐食されないが、Cl（塩素）も存在すると腐食が進行することが知られている（東芝技術公開集：VOL.13.NO50.195～196.1995）。Al配線層14を形成するときのエッチング工程では塩素系のガスが使用され、Al配線層14の表面に微量ながらClが残るため、この上にCF膜を成膜するとClとCF膜中のFとの相互作用によってAl配線層14が腐食されてしまう。

【0090】そこでこの発明の実施の形態では、N₂プラズマ（窒素プラズマ）とO₂プラズマ（酸素プラズマ）とをAl配線層14の表面に照射するようにしている。Al配線層14の上には、既述の図1に示すように、例えばビアホール16に埋め込まれたタングステンよりなる導電層が形成されることになるが、タングステンとアルミニウムとの密着性を良くするために、通常は図23（a）に示すようにAl配線層14の表面に薄い例えば厚さ200オングストローム程度のTiN層90が形成される。このAl配線層14にN₂プラズマを照射することにより側壁にAlN（窒化アルミニウム）91が形成される。AlNは耐蝕性が極めて大きいのでAl配線層14の腐食を防止できる。

【0091】またTiN層90にN₂プラズマを照射することによりTiN層90が安定する。TiNを反応性スパッタ法で形成する場合には、TiよりなるターゲットにN₂プラズマとArプラズマとを衝突させる方法であるため、どうしてもTi-Ti結合が残ってしまう。従ってN₂プラズマによりこの結合が切れてTi-N結合が形成される。TiNをプラズマCVD法で形成する場合には、例えばTiCl₄ガスとNH₃ガスとを反応させるため、Ti-Cl結合が残ってしまい、N₂プラズマを照射することにより、この結合が切れてTi-N

結合が形成される。

【0092】更にO₂ プラズマを照射する効果は次の通りである。TiN層90は柱状結晶であるため、結晶間を原子が通り抜けるおそれがある。TiN層90は、Al配線層14をエッチングするときに同時にエッチングしてAl配線層14上に形成されるので、ビアホール16よりは大きく、従ってCF膜13と接触している。このためCF膜13中のFがTiN層90を通り抜けてAl配線層14の表面に達し、Al配線層14を腐食させるおそれがある。

【0093】そこでO₂ プラズマを照射することにより柱状結晶間にOが入り込み、Nと共にTiONになり、Fの通り抜けを防止することができる。従ってこのような方法はCF膜を例えば層間絶縁膜とし、Al配線層14を用いるデバイス構造に非常に有効である。

【0094】O₂ プラズマ及びN₂ プラズマを照射する工程は、例えば既述のECR装置を用い、O₂ ガス及びN₂ ガスを夫々流量100sccm及び100sccmで供給し、圧力0.2Pa、マイクロ波電力2000W、バイアス電力500Wとして行うことができる。なお処理ガスとしてはN-O系のガス例えばN₂ Oガスを

用いてもよい。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、半導体装置に用いられる絶縁膜の比誘電率を低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る半導体装置の一例を示す断面図である。

【図2】CF膜中のF含有量と比誘電率との関係を示す表である。

【図3】CF膜中のF含有量と密着性との関係を示す表である。

【図4】CF膜中のF含有量と硬度性との関係を示す表である。

【図5】本発明の実施の形態に係る半導体装置を製造するために用いられるプラズマ処理装置を示す断面図である。

【図6】本発明の実施の形態の他の例に係るCF膜を示す断面図である。

【図7】キャップ膜を形成した場合の効果を説明するための説明図である。

【図8】キャップ膜を形成した場合の効果を説明するための特性図である。

【図9】CF膜のTDSスペクトルを示す特性図である。

【図10】CF膜のFTIRスペクトルを示す特性図である。

【図11】本発明の他の実施の形態に係る半導体装置の一例を示す断面図である。

【図12】下部膜の膜厚と密着性との関係を示す特性図である。

【図13】2層膜の密着性の測定結果を示す表である。

10 【図14】セバスチャン法を説明するための説明図である。

【図15】3層膜の密着性の測定結果を示す表である。

【図16】本発明のさらに他の実施の形態に係るプラズマ処理装置を示す斜視図である。

【図17】従来の保護膜を示す断面図である。

【図18】本発明のさらに他の実施の形態に係る保護膜を示す断面図である。

【図19】本発明のさらに他の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

20 【図20】密着性と処理時間との関係を示す表である。

【図21】密着性と高周波電力との関係を示す表である。

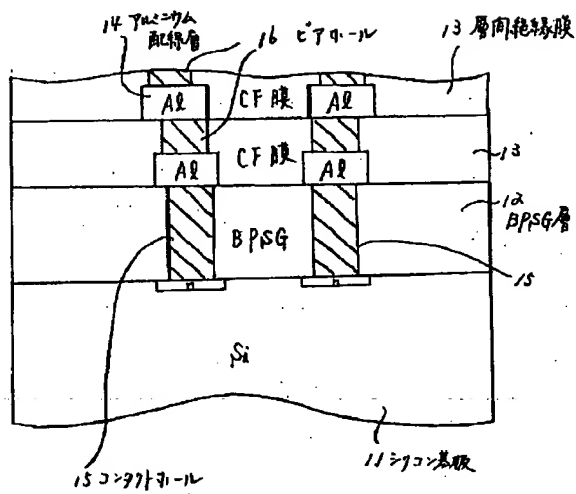
【図22】密着性とArガス流量との関係を示す表である。

【図23】本発明のさらに他の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

【符号の説明】

10	ウエハW
12	BPSG層
30 13	層間絶縁膜(CF膜)
14	Al配線層
21	プラズマ室
22	成膜室
3	載置台
4	キャップ膜
41	山領域
51	下部膜
52	上部膜
60	搬送室
40 61~63	真空処理室
8	保護膜
90	TiN層

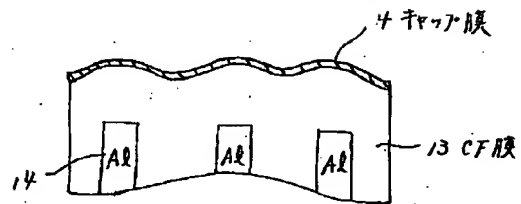
【図1】



【図2】

比誘電率	F含有率(atomic %)
1.9	72
2.0	66
2.1	42
2.3	25
2.5	18
2.9	8
3.0	5
3.1	4
3.5	2
4.0	0

【図6】



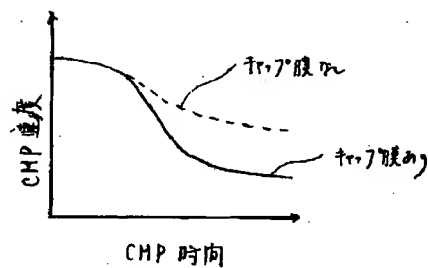
【図3】

【図4】

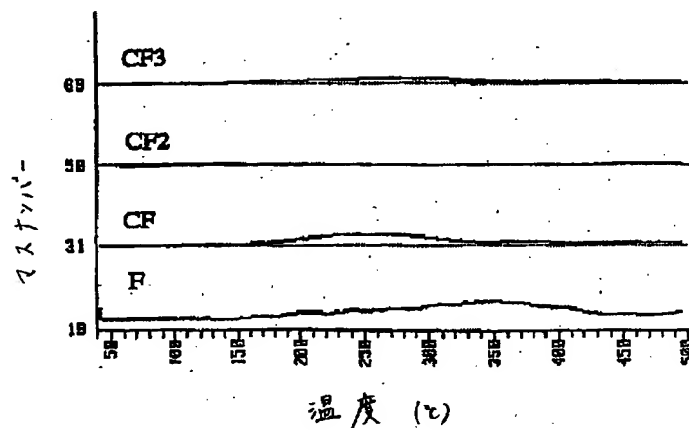
硬度(kg/cm ²)	F含有率(atomic %)
163.0	72
165.0	66
210.0	42
310.0	25
480.0	18
510.0	8

硬度	F含有率(atomic %)
24	72
42	66
59	42
123	25
210	18
250	8

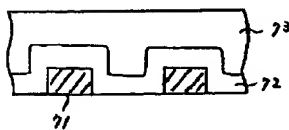
【図8】



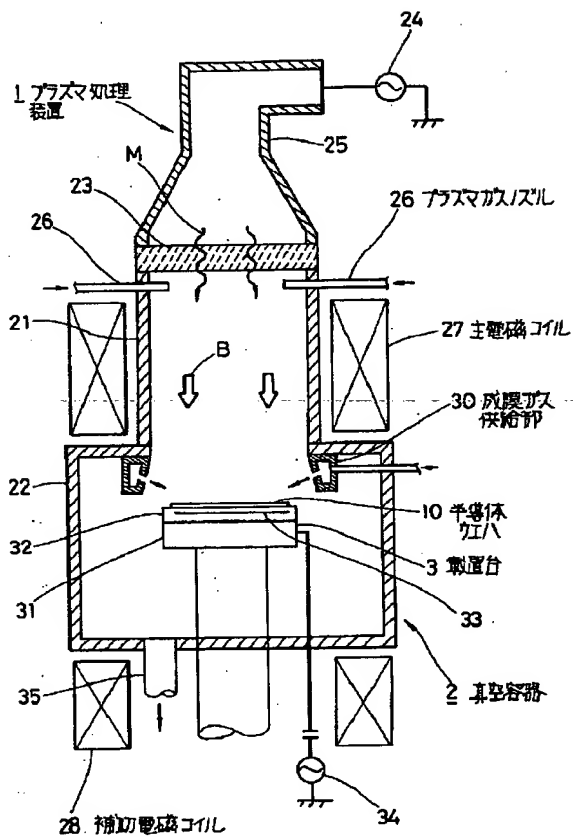
【図9】



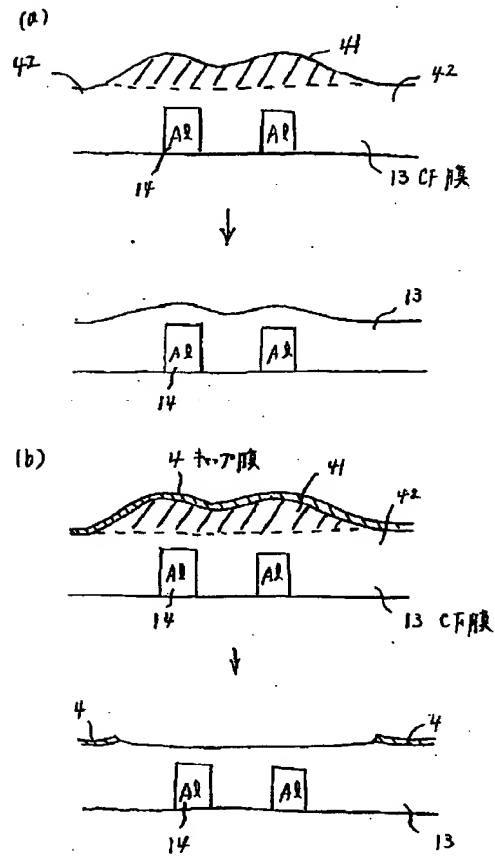
【図17】



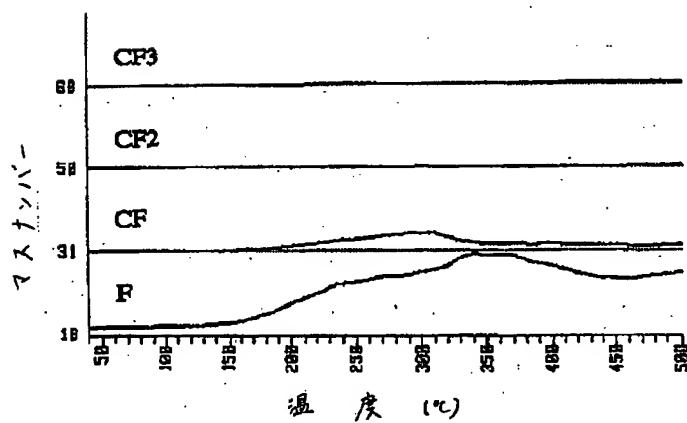
【図5】



【図7】



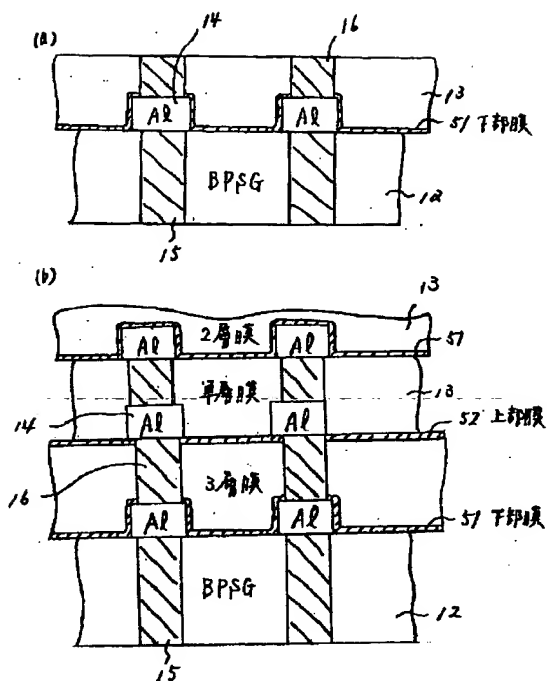
【図10】



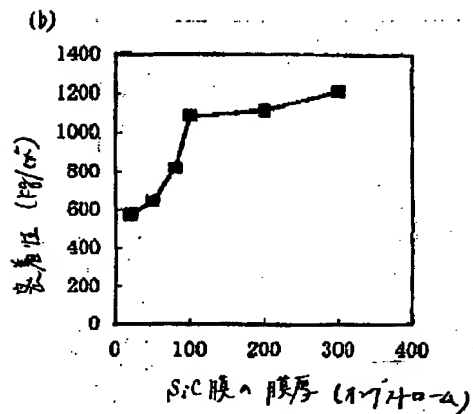
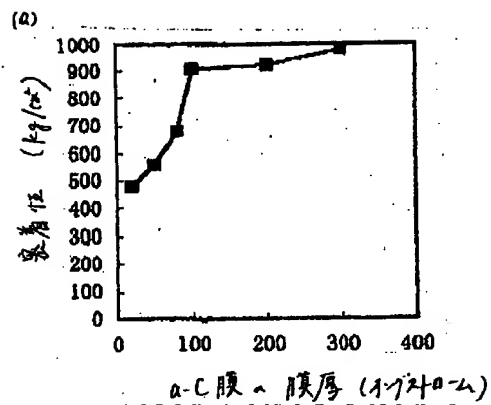
【図13】

膜構造	密着性 (F^2/cm^2)
単層膜	505
a-c 2層膜	906
SiC 2層膜	1035
a-c 混成傾斜膜	916
SiC 混成傾斜膜	1079

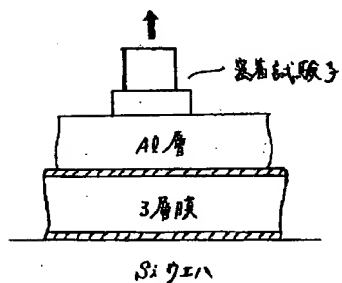
【図11】



【図12】



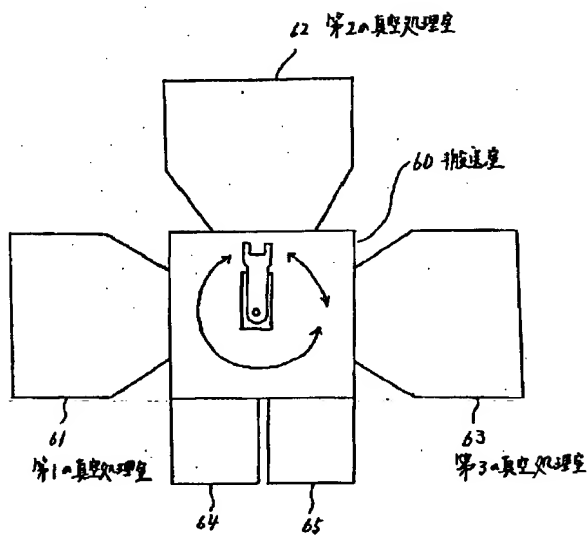
【図14】



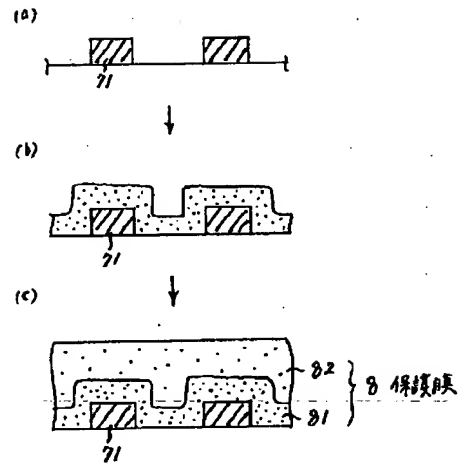
【図15】

膜構造	接着性 (kg/cm²)
単層膜	210
2層膜	230
a-C/CF/a-C	350
SiC/CF/a-C	390
a-C/CF/SiC	1035
SiC/CF/SiC	1079

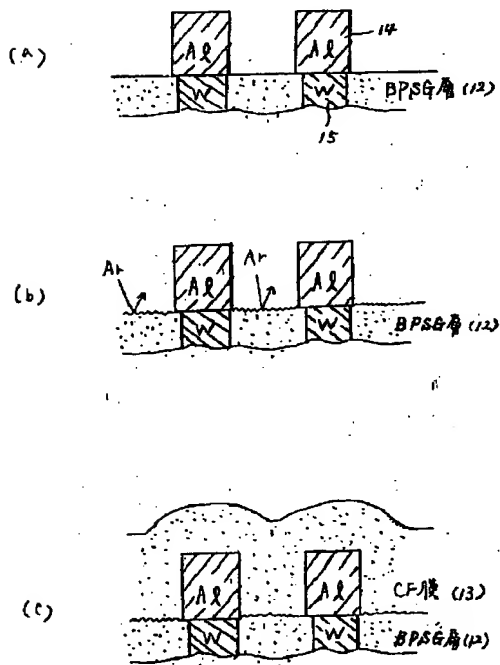
【図16】



【図18】



【図19】



【図20】

	処理時間 (sec)					
	0	5	10	15	30	60
パトリコン	X	X	0	0	0	0
Tb-SiO ₂	X	X	0	0	0	0

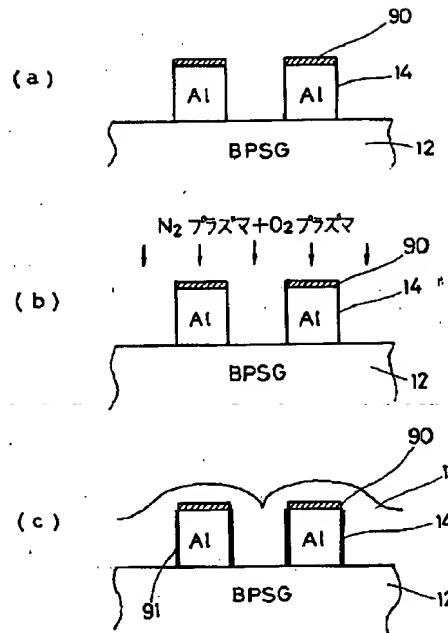
【図21】

	高周波電力 (W)		
	100	250	500
パトリコン	X	0	0
Tb-SiO ₂	X	0	0

【図22】

	Arガス流量 (sccm)		
	100	150	300
パトリコン	X	0	0
Tb-SiO ₂	X	0	0

【図23】



【手続補正書】

【提出日】平成9年1月24日

【手続補正2】

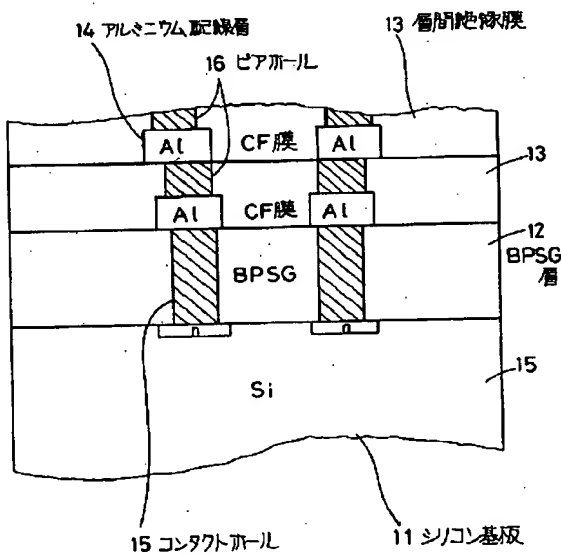
【補正対象書類名】図面

* 【補正対象項目名】全図

【補正方法】変更

* 【補正内容】

【図1】



【図2】

比誘電率	F含有率 (atomic%)
1.9	72
2.0	66
2.1	42
2.8	25
2.5	18
2.9	8
3.0	5
3.1	4
3.5	2
4.0	0

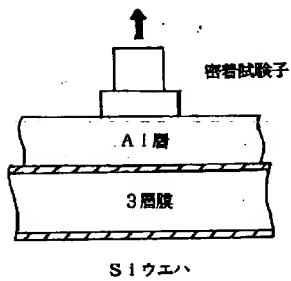
【図3】

密着性 (kg/cm ²)	F含有率 (atomic%)
165.0	72
185.0	66
210.0	42
310.0	25
480.0	18
510.0	8

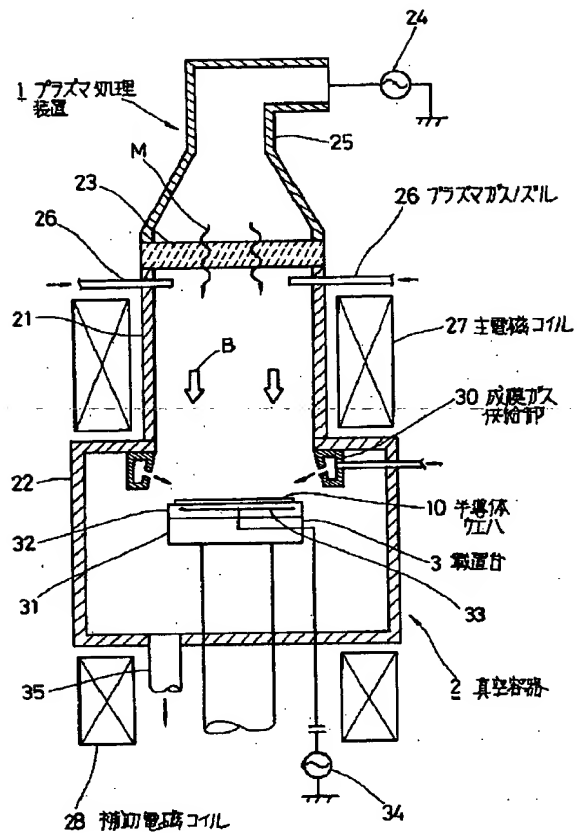
【図4】

硬度	F含有率 (atomic%)
24	72
42	66
59	42
123	25
210	18
250	8

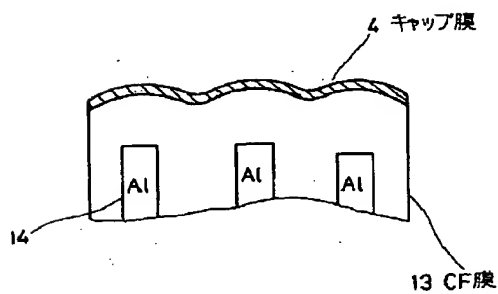
【図14】



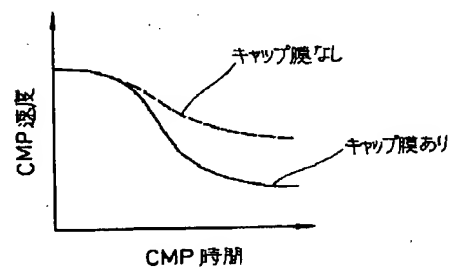
【図5】



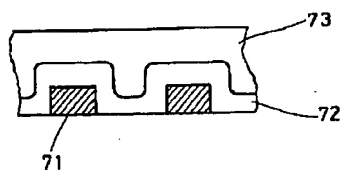
【図6】



【図8】



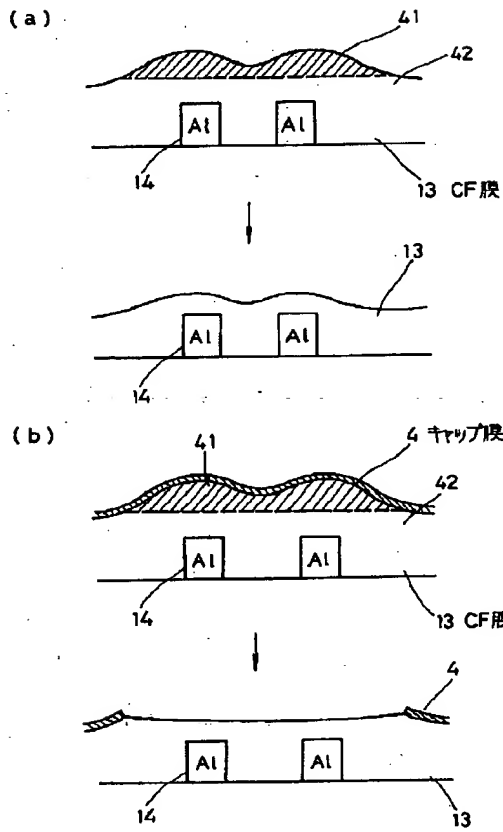
【図17】



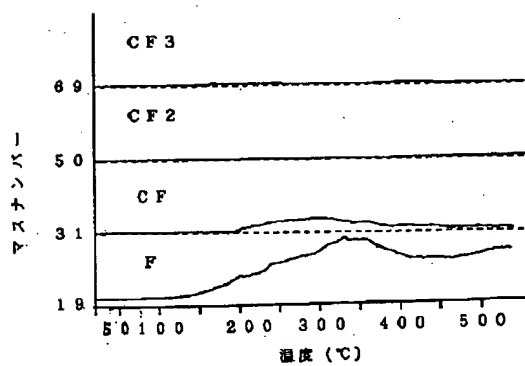
【図20】

	処理時間 (sec)					
	0	5	10	15	30	60
ベアシリコン	×	×	○	○	○	○
Th-SiO ₂	×	×	○	○	○	○

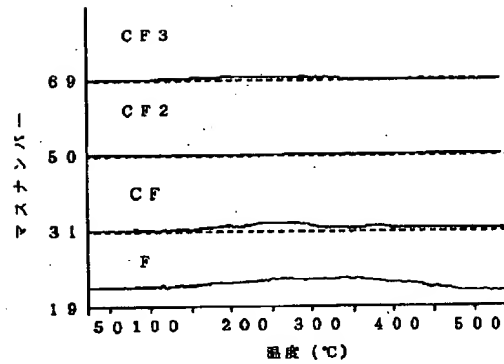
【図7】



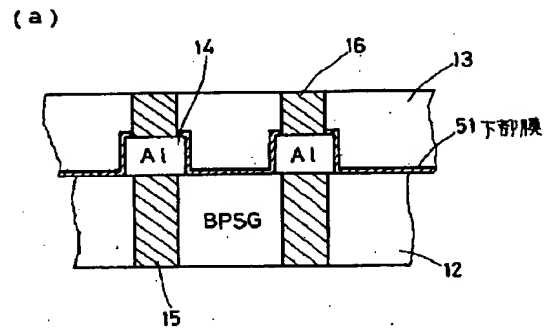
【図10】



【図9】



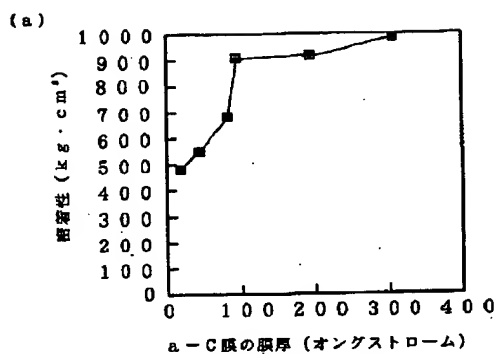
【図11】



【図21】

	高周波電力 (W)		
	100	250	500
ベアシリコン	×	○	○
Th-SiO ₂	×	○	○

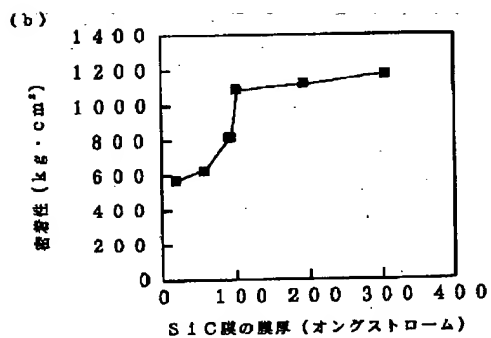
【図12】



【図13】

膜構造	密着性 (Kg/cm ²)
単層膜	505
a-C2層膜	906
SiC2層膜	1035
a-C混成傾斜膜	916
SiC混成傾斜膜	1079

【図22】

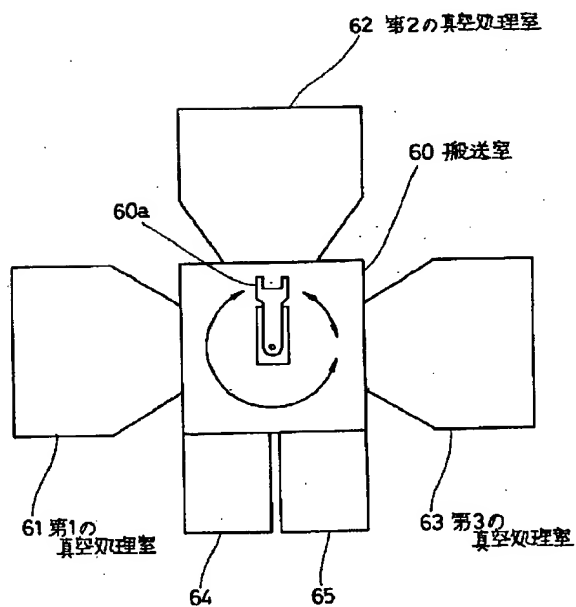


	Arガス流量 (sccm)		
	100	150	300
ベアシリコン	×	○	○
Th-SiO ₂	×	○	○

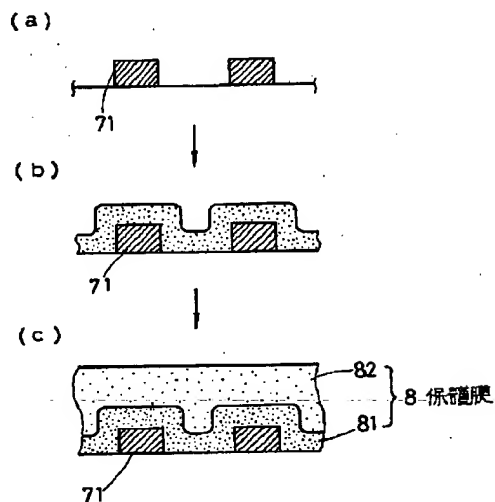
【図15】

膜構造	密着性 (Kg/cm ²)
単層膜	210
2層膜	230
a-C/C-F/a-C	850
SiC/CF/a-C	890
a-C/CF/SiC	1035
SiC/CF/SiC	1079

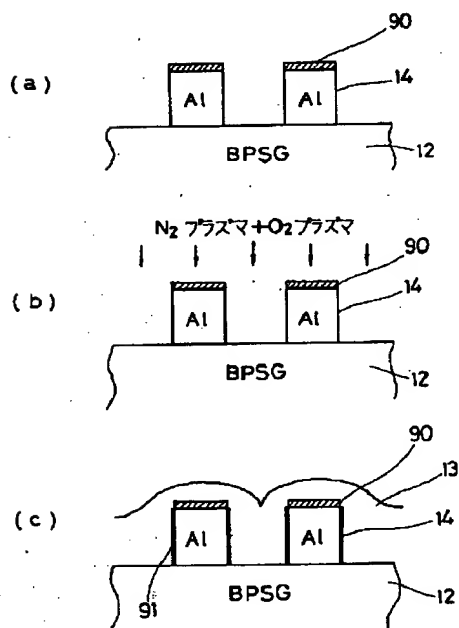
【図16】



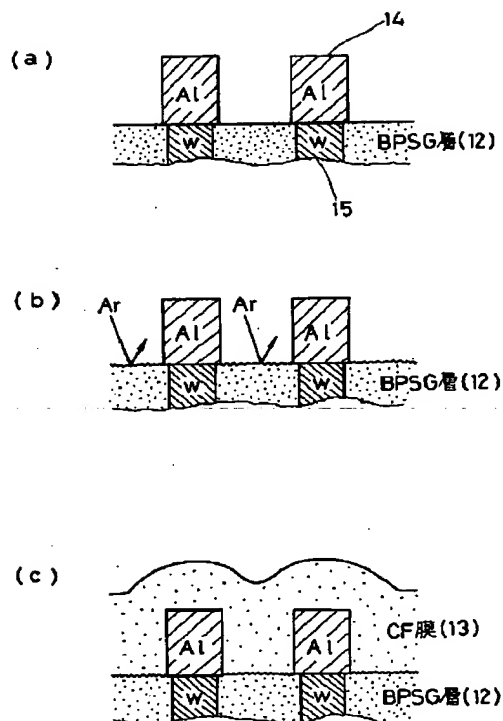
【図18】



【図23】



【図19】



【手続補正書】

【提出日】平成9年9月18日

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】半導体装置及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 18%～6.6%のフッ素を含むフッ素添

加カーボン膜よりなる絶縁膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項2】 フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜の上面に、当該第1の絶縁膜よりも硬度が大きい第2の絶縁膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項3】 前記第2の絶縁膜は、二酸化ケイ素膜であることを特徴とする請求項2記載の半導体装置。

【請求項4】 フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜の下面に、炭素を含み、前記第1の絶縁膜よりも密着性が大きい下部絶縁膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項5】 前記下部絶縁膜は、水素化アモルファスカーボン膜、炭化ケイ素膜、又は上部側に向けてフッ素の含有量が多くなるように構成された、炭素、水素及びフッ素よりなる膜であることを特徴とする請求項4記載の半導体装置。

【請求項6】 フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜の下面に、炭素を含み、前記第1の絶縁膜よりも密着性が大きい下部絶縁膜を備えると共に、前記第1の絶縁膜の上面に、炭素を含み、前記第1の絶縁膜よりも密着性が大きい上部絶縁膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項7】 前記下部絶縁膜と上部絶縁膜とは、各々水素化アモルファスカーボン膜、又は炭化ケイ素膜であることを特徴とする請求項6記載の半導体装置。

【請求項8】 回路部の上に絶縁層を形成し、この絶縁層の上に、配線層及び層間絶縁膜よりなる層を複数段に積層してなる半導体装置において、前記層間絶縁膜をフッ素添加カーボン膜により形成すると共に、前記絶縁層と層間絶縁膜との間及び／又は層間絶縁膜同士の間、炭素を含み、前記層間絶縁膜よりも密着性が大きい薄膜を備えたことを特徴とする半導体装置。

【請求項9】 前記炭素を含む薄膜は、水素化アモルファスカーボン膜、炭化ケイ素膜、又は上部側に向けてフッ素の含有量が多くなるように構成された、炭素、水素及びフッ素よりなる膜であることを特徴とする請求項8記載の半導体装置。

【請求項10】 複数の真空処理室と、真空処理室と真空処理室との間で被処理基板を搬送する搬送部材が設けられた搬送室とを備え、前記真空処理室内において成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより絶縁膜を成膜する半導体装置の製造方法において、真空処理室内で第1の成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理基板上に絶縁膜を成膜する第1の工程と、

次いで第1の工程が行われた真空処理室から、当該真空処理室とは異なる真空処理室内に、前記成膜された被処理基板を搬送部材により搬送し、この真空処理室において、第2の成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマによ

り第1の工程で成膜された絶縁膜上に絶縁膜を成膜する第2の工程と、を含み、

前記第1の工程で成膜される絶縁膜と第2の工程で成膜される絶縁膜との一方はフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜であり、他方は炭素を含み、前記フッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜より密着性が大きい絶縁膜であることを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項11】 半導体チップの最外殻に保護膜が形成された半導体装置において、

前記保護膜をフッ素添加カーボン膜により構成し、フッ素の含有量を調整することにより、前記保護膜の内層側を耐湿性の大きいフッ素添加カーボン膜とし、外層側を応力緩和性の大きいフッ素添加カーボン膜としたことを特徴とする半導体装置。

【請求項12】 前記耐湿性の大きいフッ素添加カーボン膜は40%～72%のフッ素を含み、前記応力緩和性の大きいフッ素添加カーボン膜は8%～40%のフッ素を含むことを特徴とする請求項11記載の半導体装置。

【請求項13】 前処理ガスをプラズマ化し、このプラズマをフッ素添加カーボン膜を成膜しようとする被処理面に照射して、当該被処理面に凹凸を形成する工程と、次いで成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記被処理面上にフッ素添加カーボン膜を成膜する工程と、

を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項14】 前処理ガスをマイクロ波と磁界との相互作用によりプラズマ化し、このプラズマをフッ素添加カーボン膜を成膜しようとする被処理面に照射して、当該被処理面に凹凸を形成する工程と、

次いで成膜ガスを前記相互作用によりプラズマ化し、このプラズマにより前記被処理面上にフッ素添加カーボン膜を成膜する工程と、

を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項15】 前記前処理ガスは希ガスであることを特徴とする請求項13又は14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項16】 前記前処理ガスは水素プラズマ生成用ガスであることを特徴とする請求項13又は14記載の半導体装置の製造方法。

【請求項17】 アルミニウムの上にチタンナイトライド層を成膜する工程と、

次いで前記チタンナイトライド層が形成されたアルミニウムをエッチングして配線層を形成する工程と、

続いて前記配線層に窒素プラズマを照射する工程と、を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項18】 アルミニウムの上にチタンナイトライド層を成膜する工程と、

次いで前記チタンナイトライド層が形成されたアルミニウムをエッチングして配線層を形成する工程と、

続いて前記配線層に窒素プラズマ及び酸素プラズマを照

射する工程と、

を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を備えた半導体装置及びそのような半導体装置の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体デバイスの高集積化を図るために、パターンの微細化、回路の多層化といった工夫が進められており、そのうちの一つとして配線を多層化する技術がある。多層配線構造をとるためには、 n 層目の配線層と $(n+1)$ 番目の配線層の間を導電層で接続すると共に、導電層以外の領域は層間絶縁膜と呼ばれる薄膜が形成される。

【0003】この層間絶縁膜の代表的なものとして SiO_2 膜があるが、近年デバイスの動作についてより一層の高速化を図るために層間絶縁膜の比誘電率を低くすることが要求されており、層間絶縁膜の材質についての検討がなされている。即ち SiO_2 は比誘電率がおよそ「4」であり、これよりも小さい材質の発掘に力が注がれている。そのうちの一つとして比誘電率が「3.5」である SiOF の実現化が進められているが、本発明者は比誘電率が更に小さいフッ素添加カーボン膜に注目している。

【0004】

【発明が解決しようする課題】ところで層間絶縁膜については、小さい比誘電率であることその他に密着性が高いこと、機械的強度が高いこと、熱的安定性に優れていることなどが要求される。フッ素添加カーボンとして商品名テフロン（ポリテトラフルオロエチレン）がよく知られているが、これは極めて密着性が悪く、硬度も小さい。従ってフッ素添加カーボン膜を層間絶縁膜として用いるといっても、膜質に未知な部分が多く、現状では実用化が困難である。

【0005】本発明は、このような事情の下になされたものであり、その目的は、18%～66%のフッ素を含むフッ素添加カーボン膜よりなり、比誘電率が「2.5」以下の絶縁膜を備えた半導体装置及び、そのような半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】このため本発明の半導体装置は、18%～66%のフッ素を含むフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜を備えたことを特徴とする。また半導体装置は、フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜の上面に、当該第1の絶縁膜よりも硬度が大きい第2の絶縁膜を備えるように構成してもよく、この場合第2の絶縁膜は、二酸化ケイ素膜であることが望ましい。さらに半導体装置は、フッ素添加カーボン膜よりなる第1の絶縁膜の下面に、炭素を含み、前記第1の絶縁膜より

りも密着性が高い下部絶縁膜を備えるように構成してもよいし、あるいは前記第1の絶縁膜の上面に、炭素を含み、前記第1の絶縁膜よりも密着性が高い上部絶縁膜を備えるように構成してもよく、また回路部の上に絶縁層を形成し、この絶縁層の上に、配線層及び層間絶縁膜よりなる層を複数段に積層してなる半導体装置において、前記層間絶縁膜をフッ素添加カーボン膜により形成すると共に、前記絶縁層と層間絶縁膜との間及び／又は層間絶縁膜同士の間、炭素を含み、前記層間絶縁膜よりも密着性が高い薄膜を備えるように構成してもよい。この場合下部絶縁膜、上部絶縁膜、層間絶縁膜は、水素化アモルファスカーボン膜、炭化ケイ素膜、又は上部側に向けてフッ素の含有量が多くなるように構成された、炭素、水素及びフッ素よりなる膜であることが望ましい。このようなフッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜と、炭素を含み、前記フッ素添加カーボン膜よりなる絶縁膜より密着性が高い絶縁膜とを積層して半導体装置を構成する場合には、例えば複数の真空処理室と、真空処理室と真空処理室との間で被処理基板を搬送する搬送部材が設けられた搬送室とを備え、前記真空処理室内において成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより絶縁膜を成膜する半導体装置の製造方法において、真空処理室内で第1の成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより被処理基板上に絶縁膜を成膜する第1の工程と、次いで第1の工程が行われた真空処理室から、当該真空処理室とは異なる真空処理室内に、前記成膜された被処理基板を搬送部材により搬送し、この真空処理室において、第2の成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより第1の工程で成膜された絶縁膜上に絶縁膜を成膜する第2の工程とを、備えた半導体装置の製造方法により製造することが望ましい。さらにまた半導体装置は、半導体チップの最外殻に保護膜が形成された半導体装置において、前記保護膜をフッ素添加カーボン膜により構成し、フッ素の含有量を調整することにより、前記保護膜の内層側を耐湿性の大きいフッ素添加カーボン膜とし、外層側を応力緩和性の大きいフッ素添加カーボン膜として構成してもよく、この場合耐湿性の大きいフッ素添加カーボン膜は40%～72%のフッ素を含み、前記応力緩和性の大きいフッ素添加カーボン膜は8%～40%のフッ素を含むことが望ましい。また本発明の半導体装置の製造方法は、例えば希ガスや水素プラズマ生成用ガスからなる前処理ガスをプラズマ化し、このプラズマをフッ素添加カーボン膜を成膜しようとする被処理面に照射して、当該被処理面に凹凸を形成する工程と、次いで成膜ガスをプラズマ化し、このプラズマにより前記被処理面上にフッ素添加カーボン膜を成膜する工程と、を含むことを特徴とする。この際マイクロ波と磁界との相互作用により前処理ガスをプラズマ化することが望ましい。さらに本発明の半導体装置の製造方法は、アルミニウムの上にチタンナイトライド層を成膜する工程と、次いで

前記チタンナイトライド層が形成されたアルミニウムをエッチングして配線層を形成する工程と、続いて前記配線層に窒素プラズマ及び／又は酸素プラズマを照射する工程と、を含むことを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】 先ず本発明の実施の形態に係る多層配線構造の半導体装置について図1により説明する。図中11はシリコン基板であり、このシリコン基板11の表面にはBPSG層12が形成されている。このBPSG層12は、ボロン(B)、リン(P)、シリケートグラス(SG)を含む材料により構成されており、層の厚さは例えば10000オングストローム程度である。

【0008】 BPSG層12の表面には例えば厚さが8000オングストローム程度の層間絶縁膜13が形成されており、この層間絶縁膜13の裏面側には例えば幅が5000オングストローム、厚さが5000オングストローム程度のアルミニウム(A1)配線層14が形成されている。多層配線構造ではこのような層間絶縁膜13が複数段例えば4段形成されている。

【0009】 前記BPSG層12には、シリコン基板11の表面に形成されたn形半導体層11aと層間絶縁膜13のA1配線層14との間に、溝幅5000オングストロームのコンタクトホール15が形成されている。また前記層間絶縁膜13には、この段に形成されたA1配線層14と上段側の層間絶縁膜13に形成されたA1配線層14との間に溝幅5000オングストロームのビアホール16が形成されている。これらコンタクトホール15とビアホール16には例えばタングステン(W)が埋め込まれており、これらにより配線層を接続するための導電層が形成されている。

【0010】 本実施の形態は、前記層間絶縁膜13としてフッ素添加カーボン膜(以下CF膜という)を用いるものであり、続いてこのCF膜について説明する。本発明者らがこのCF膜に着目したのは、既述のようにデバイス的高速化に対応するためには層間絶縁膜の比誘電率は「3」以下好ましくは「2.5」以下であることが要求されるが、テフロンは比誘電率が「2」であることから、テフロンの構造に近いC(炭素)とF(フッ素)を含む膜を構成すれば比誘電率を低くすることができると考えたからである。

【0011】 本発明者らは後述のプラズマ処理装置により、処理条件を変えることによってFの含有量の異なる種々のCF膜を形成して比誘電率を測定したところ、Fの含有量と比誘電率との間には図2に示す関係があることを見出した。即ち高速デバイスの層間絶縁膜13として、比誘電率を「3」以下にするためにはFの含有量が5%以上であるCF膜を形成すればよく、比誘電率を「2.5」以下にするためにはFの含有量が18%以上であるCF膜を形成すればよいことを見出した。ここでFの含有量とは、CF膜に含まれている全原子数に対す

るFの原子数の割合即ちatomic%をいう。

【0012】 この際CF膜中のFの含有量の測定方法については、ラザフォード後方散乱分光法を用いた。原理は固体表面に高エネルギーイオンを照射し、後方に散乱されるイオンのエネルギーと収量から固体内部の情報を得るというものである。また比誘電率の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、更にその上にアルミニウム電極を形成し、シリコン層と電極との間に比誘電率メータの電極を接続して測定した。

【0013】 また層間絶縁膜として用いる場合には密着性や硬度性が要求されるため、上述のCF膜について密着性と硬度性とを測定したところ、Fの含有量と密着性との間には図3に示す関係があり、またFの含有量と硬度性との間には図4に示す関係があることを見出した。

【0014】 ここで密着性の測定については、ベアシリコン表面にCF膜を形成し、このCF膜表面に密着試験子を接着剤で固定し、試験子を引き上げてCF膜がベアシリコンから剥がれたときの試験子単位面積当りの引き上げ力(kg/cm^2)の大きさを指標とした(セバスチャン法)。硬さの測定については島津ダイナミック超微小硬度計DUH-200を用い、稜間隔115度、圧子先端曲率半径0.1 μm 以下の三角錐圧子により試験荷重500mgf、負荷速度29mgf/sec試験荷重保持時間5secの条件でCF膜に対して押し込み試験を行った。押し込み深さをD(μm)とすると、係数(37.838) \times 荷重/ D^2 を硬さの指標(ダイナミック硬度)とした。

【0015】 この結果により密着性については上述の試験の場合、200 kg/cm^2 以上あればデバイスに組み込んだときに膜剥がれのおそれはなく、このためFの含有量が66%以下であるCF膜を形成すればよいことを見出した。また硬度性については、あまり小さいと例えば表面を機械的研磨して平坦化するエッチバック工程が困難になるため、40以上好ましくは50以上であることが必要であり、このためFの含有量が66%以下であるCF膜を形成すればよいことを見出した。

【0016】 このような結果に対して考察すると、比誘電率を低くするためには膜中のFの含有量を多くすればよいが、Fの含有量が多過ぎると密着性が悪くかつ硬さが小さくなる。この理由は密着性及び硬さは膜中のC-C結合に寄与していると推察され、Fの含有量が多いとC-C結合が少なくなるためと考えられる。従って比誘電率が低く、かつ十分な密着性、硬さを確保するためには、Fの含有量は8~66%とすることが望ましい。

【0017】 続いてこのようなCF膜の製造方法について説明する。先ずCF膜を製造するために用いられるプラズマ処理装置の一例について図5により説明する。図示するようにこのプラズマ処理装置は、例えばアルミニウム等により形成された真空容器2を有しており、この真空容器2はプラズマを発生させるプラズマ室21と、

この下方に連通させて連結された成膜室22とからなる。なおこの真空容器2は接地されてゼロ電位になっている。

【0018】この真空容器2の上端にはマイクロ波を透過する部材により形成された透過窓23が気密に設けられており、容器2内の真空状態を維持するようになっている。この透過窓23の外側には、例えば2.45GHzのプラズマ発生用高周波供給手段としての高周波電源部24に接続された導波管25が設けられており、高周波電源部24にて発生したマイクロ波Mを導波管25で案内して透過窓23からプラズマ室21内へ導入し得るようになっている。

【0019】プラズマ室21を区画する側壁には例えばその周方向に沿って均等に配置したプラズマガスノズル26が設けられると共に、このノズル26には図示しないプラズマガス源、例えばArガスやO₂ガス源が接続されており、プラズマ室21内の上部にArガスやO₂ガス等のプラズマガスをムラなく均等に供給し得るようになっている。なお図中ノズル26は図面の煩雑化を避けるため2本しか記載していないが、実際にはそれ以上設けている。

【0020】またプラズマ室21を区画する側壁の外周には、これに接近させて磁界形成手段として例えばリング状の主電磁コイル27が配置されると共に、成膜室22の下方側にはリング状の補助電磁コイル28が配置され、プラズマ室21から成膜室22に亘って上から下に向かう磁界例えば875ガウスの磁界Bを形成し得るようになっており、ECRプラズマ条件が満たされている。なお電磁コイルに代えて永久磁石を用いてもよい。

【0021】このようにプラズマ室21内に周波数の制御されたマイクロ波Mと磁界Bとを形成することにより、これらの相互作用により上記ECRプラズマが発生する。このとき、前記周波数にて前記導入ガスに共鳴作用が生じてプラズマが高い密度で形成されることになる。すなわちこの装置は電子サイクロトロン共鳴(ECR)プラズマ処理装置を構成することになる。

【0022】一方前記成膜室22の上部即ちプラズマ室21と連通している部分には、リング状の成膜ガス供給部30が設けられており、内周面から成膜ガスが噴出するようになっている。また成膜室22内には載置台3が昇降自在に設けられている。この載置台3は例えばアルミニウム製の本体31上にヒータを内蔵した静電チャック32を設けてなり、この静電チャック32の電極(チャック電極)33に、ウエハWにイオンを引き込むためのバイアス電圧を印加するように例えば高周波電源部34が接続されている。そしてまた成膜室22の底部には排気管35が接続されている。

【0023】次に上述の装置を用いて被処理基板であるウエハ10上にCF膜よりなる層間絶縁膜13を形成する方法について説明する。先ず真空容器2の側壁に設け

た図示しないゲートバルブを開いて図示しない搬送アームにより、例えば表面にアルミニウム配線が形成された被処理体であるウエハ10を図示しないロードロック室から搬入して載置台3上に載置する。

【0024】続いてこのゲートバルブを閉じて内部を密閉した後、排気管35より内部雰囲気を排出して所定の真空度まで真空引きし、プラズマガスノズル26からプラズマ室21内へプラズマガス例えばArガスを導入すると共に、成膜ガス供給部30から成膜室22内へ成膜ガス例えばC₄F₈ガス及びC₂F₆、H₂ガスを夫々流量60sccm及び30sccmで導入する。そして真空容器2内を例えば0.1Paのプロセス圧に維持し、かつプラズマ発生用高周波電源部34により載置台3に13.56MHz、1500Wのバイアス電圧を印加すると共に、載置台3の表面温度を320°Cに設定する。

【0025】プラズマ発生用高周波電源部24からの2.45GHzの高周波(マイクロ波)Mは、導波管25を搬送されて透過窓23を透過してプラズマ室21内へ導入される。このプラズマ室21内には、プラズマ室21の外側に設けた主電磁コイル27と補助電磁コイル28とにより発生した磁界Bが上方から下方に向けて例えば875ガウスの強さで印加されており、この磁界Bとマイクロ波Mとの相互作用でE(電界)×H(磁界)を誘発して電子サイクロトロン共鳴が生じ、この共鳴によりArガスがプラズマ化され、且つ高密度化される。なおArガスを用いることによりプラズマが安定化する。

【0026】プラズマ生成室21より成膜室22内に流れ込んだプラズマ流は、ここに供給されているC₄F₈ガス及びC₂F₆ガスを活性化(プラズマ化)させて活性種(プラズマ)を形成する。一方プラズマイオンこの例ではArイオンはプラズマ引き込み用のバイアス電圧によりウエハ10に引き込まれ、ウエハ10表面のバターン(凹部)の角を削り取って間口を広げ、このスパッタエッチング作用と平行して活性種によりCF膜が成膜されて凹部内に埋め込まれる。

【0027】このようにして成膜したCF膜について、上述の方法によりFの含有量と、比誘電率、密着性、硬度性を測定したところ、Fの含有量は22%であり、比誘電率は「2.4」、密着性は412、硬度は192であって、層間絶縁膜として好ましいものであることが確認された。

【0028】上述の製造方法においては、成膜ガスとしてC_nF_mガスとC_kH_sガス(n, m, k, sは整数)とを組み合わせることでFの含有量の異なる種々の組成のCF膜を形成することができる。この際C_nF_mガスとしては、C₄F₈、C₂F₆、C₃F₈、C₄F₁₀などを用いることができ、またC_kH_sガスとしてはH₂、CH₄、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₈、C₄H₁₀などを用いることができる。またC_nF_mガスとC_kH_sガスを組み合わせて用いることもできる。

F、ガス及びC、H、ガスに加えてH、ガスを添加してもよい。またこれらの成膜ガスの流量を変えることによりFの含有量の異なるCF膜を形成することができる。

【0029】ここで成膜ガスとしては、原料ガスであるCF系のガスとして二重結合あるいは三重結合のガス例えばC、F₂、ガスやC、F、ガスをを用いるようにしてもよいし、一つのCに4個のCF基が結合している分子構造のガス例えばC(CF₂)₂、やC(C₂F₅)₂、などを単独あるいは既に述べたC、F₂、ガスやC、F、ガスなどと混合して用いてもよい。更に原料ガスとしてはCHF系のガス例えばCH₃、(CH₃)₂、CH₃F、CH₃、(CH₃)₂、CH₃F、CH₃、(CH₃)₂、CH₃F、CH₃、F₂、CHF₃、CH₃F及びCH₃F₂などを用いてもよい。

【0030】また成膜ガスの種類や流量が同じ場合には、マイクロ波電力、載置台の温度、真空容器2内の圧力やバイアス電力を変えることにより、Fの含有量の異なるCF膜を形成することができる。例えば他の条件が同じであれば、載置台の温度が高いほどFの含有量が少なくなり、また圧力が高くなる程、マイクロ波電力やバイアス電力が大きくなる程、Fの含有量が少なくなる。

【0031】続いて本発明の他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、例えば図6に示すように、第1の絶縁膜である上述のCF膜からなる層間絶縁膜13の上面に、第2の絶縁膜であるキャップ膜4を形成したことである。このキャップ膜4は例えばSiO₂、SiOF、SiBN、SiN、SiC、a-C、H(水素化アモルファスカarbon膜、以下「a-C」という)、BN等の絶縁層により形成されており、例えば100オングストローム以上の膜厚を有している。

【0032】そしてこのキャップ膜4は、上述の方法によりウエハ10上にCF膜13を成膜した後、上述のプラズマ処理装置において、成膜ガスやマイクロ波電力、圧力、載置台温度等の処理条件を変えて成膜処理を行うことによりCF膜13上に成膜される。例えばキャップ膜4としてSiO₂膜を成膜する場合には、マイクロ波電力2000W、圧力0.27Pa、載置台温度200℃の条件の下、成膜ガスとしてSiH₄ガスを80sccmの流量で導入することにより成膜処理が行われる。

【0033】このようにCF膜13上にキャップ膜4を形成すると熱的安定性が向上するという効果がある。熱的安定性とは、高温になってもFの抜けが少ないということである。即ち図1に示す半導体装置では、上段側及び下段側のA1配線層14を互に電気的に接続するために、CF膜13を成膜した後ビアホール16を形成して例えばWの埋め込みが行われるが、この埋め込み工程は例えば450℃程度の温度下で行われる。またビアホール16へA1を流し込む場合もあるが、このリフロー工程は約400℃以上で行われる。

【0034】このようにCF膜13が成膜温度よりも高い温度に加熱されたときにFが抜けるが、CF膜13の表面にキャップ膜4を形成すれば、キャップ膜4はCF膜13よりも緻密であり、Fはこのキャップ膜4を透過しにくいため、Fの抜けが少ない。Fの抜けが多いと比誘電率が上がるし、CF膜自体の収縮による膜剥離が起こり、更にはガスとして抜けることからCF膜とW膜との界面での剥離も起こりやすく、またA1配線層14のエッチング時に用いられるClとFとの存在下でA1の腐食のおそれもある。従って熱的安定性が大きい方が望ましい。

【0035】またSiO₂、SiOF、SiBN、SiN、SiC、a-C、BN等の絶縁層は硬度が588.5程度とCF膜よりも大きいため、CF膜13の表面にキャップ膜4を設けることにより、次工程のCMP工程で次のような効果が得られる。このCMP工程は、A1配線層14が形成されたウエハ10にCF膜13を形成した後、不要な部分を削り取ってCF膜13の表面を平坦にするために行われるものであり、例えば回転パットにポリウレタン等の研磨布を貼り付けてこの研磨布をウエハ10に圧接させ、回転パットを回転させながら前記研磨布の表面に供給された研磨剤により、ウエハ10の研磨対象物を研磨することにより行われる。

【0036】先ずCF膜13の表面にキャップ膜4が形成されていない場合におけるCMPの作用について説明する。CMP工程は、図7(a)に斜線で示す山領域41を研磨して削り取ろうとするものであり、研磨布は柔らかいので山領域41に密着しながら研磨して削り取っていく。ところがこの際山領域41の研磨が進み、山領域41とその他の領域42との段差が少なくなってくると、当該領域42も研磨布が当たるので、これによりこの領域42も追従して研磨されてしまう。従ってCMPを行うと山領域41とその他の領域42との段差は減るものの、当該領域42の膜厚が薄くなってしまふ。

【0037】一方CF膜13の表面にキャップ膜4が形成されている場合には、CMPの初期段階では、図7(b)に斜線で示す山領域41が研磨により削り取られていく。この際先ずキャップ膜4が削り取られて、次いでCF膜13が削り取られていく。そして研磨が進み、山領域41とその他の領域42との段差が少なくなってくると、研磨布がキャップ膜4にも当たるようになるが、キャップ膜4はCF膜13より硬いので、その他の領域42が山領域41に追従して削り取られるおそれがない。このためその他の領域42の膜厚が薄くなってしまふことが抑えられる。

【0038】また山領域41が削り取られて、この領域41の上面とその他の領域42の上面とが揃ってくると、キャップ膜4が研磨されて削り取られることになるが、既述のようにキャップ膜4はCF膜13よりも硬いことから研磨速度が小さくなる。ここで図8において、

CMP速度の時間変化を、実線はキャップ膜4を形成した場合、点線はキャップ膜4を形成しない場合について夫々示す。このようにCMP速度は山領域41を研磨しているときは大きく、研磨が進んでくると徐々に小さくなっていくが、キャップ膜4を設けた場合にはCMP速度の低下の程度が大きくなる。従ってこのCMP速度の低下が判断しやすいので、CMP工程の終了時も判断しやすくなり、研磨不足や研磨過剰が抑えられてCF膜をより平坦にすることができる。

【0039】またキャップ膜4を設けると、CF膜13の表面が硬いキャップ膜4により保護された状態となることから、搬送時において取扱い性が向上するという効果も得られる。ここでキャップ膜4の膜厚を100オングストローム以上に設定することが望ましいのは、仮に膜厚を50オングストローム程度にしようすると、キャップ膜4が成膜されない領域ができてしまうおそれがあり、これを避けるためである。さらにSiO₂等は比誘電率は「4」とCF膜13よりも高いが、このキャップ膜4の膜厚は100オングストロームであるのに対してCF膜13の膜厚は8000オングストロームであり、キャップ膜4はCF膜13よりも非常に薄いので、キャップ膜4がCF膜13の比誘電率に与える影響はほとんど無視することができる。

【0040】ここで本実施の形態の効果を確認するために行った実験例について説明する。図5に示すプラズマ成膜装置を用い、C、F、ガス、C、H、ガスを成膜ガスとし、先の実施の形態と同様のプロセス条件により膜厚が8000オングストロームのCF膜を成膜した。次いでマイクロ波電力2000W、圧力0.27Pa、載置台温度200℃の下、成膜ガスとしてSiH₄ガスを80sccmの流量で導入して、SiO₂膜からなる膜厚100オングストロームのキャップ膜を成膜した。そしてこのキャップ膜が形成されたCF膜についてTDSスペクトル(Thermal Desorption Spectroscopy:昇温脱離ガス分析法)を測定した。また同様の条件で成膜したキャップ膜を形成しないCF膜についてもTDSスペクトルを測定した。この結果を図9及び図10に夫々示す。

【0041】図9に示すTDSスペクトルはキャップ膜を形成したCF膜のスペクトルを示し、図10はキャップ膜を形成しないCF膜のスペクトルを夫々示しており、このスペクトルではCF膜を加熱したときにCF膜から発散されるガスの量が示されている。この図よりキャップ膜を形成したCF膜では、キャップ膜を形成しない場合に比べてCFやFの発散量が少ないことが認められ、この結果によりキャップ膜を形成すると熱的安定性に効果があることが確認された。

【0042】さらにこのキャップ膜を形成したCF膜とキャップ膜を形成しないCF膜とについて比誘電率を測定したところ、キャップ膜を形成したCF膜では比誘電

率は2.41であり、キャップ膜を形成しないCF膜では比誘電率は2.40であって、キャップ膜を形成しても比誘電率はそれ程高くないことが確認された。

【0043】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態が上述の実施の形態と異なる点はCF膜を多層構造としたことである。ここで多層構造とは、例えば図11(a)に示すように、CF膜13の下面側に下部絶縁膜である下部膜51を形成することにより2層構造とした2層膜や、図11(b)に示すように、CF膜13の下面側に下部膜51を形成すると共に、CF膜13の上面側に上部絶縁膜である上部膜52を形成することにより3層のサンドイッチ構造とした3層膜をいう。

【0044】前記2層膜の下部膜51としては、SiC膜、a-C膜、Fの含有量が8%以下のCF膜や、膜の下部側はa-Cであるが上部側へ向けて次第にFの含有量が多くなっていく膜(以下これを「傾斜膜」という)等の密着性の大きい膜を用いることができる。またこれら膜の膜厚としては、後述する実験結果により膜厚が大きくなる程密着性が向上するが、比誘電率も高くなってしまいう傾向にあることから100~1000オングストロームとすることが望ましい。また2層膜のCF膜13は膜厚が10000オングストローム程度に形成されており、例えばFの含有量が8~72%のCF膜により構成されている。

【0045】前記3層膜の下部膜51や上部膜52としても、2層膜の下部膜51と同様の膜を用いることができるが、下部膜51の膜厚は100~1000オングストロームとすることが望ましく、上部膜52の膜厚は100~1000オングストロームとすることが望ましい。また3層膜のCF膜13は膜厚が10000オングストローム程度に形成されており、例えばFの含有量が8~72%のCF膜により構成されている。

【0046】前記2層膜は、上述のプラズマ処理装置において、先ずウエハ10上に下部膜51を成膜した後、この下部膜51上にCF膜13を成膜することにより形成される。また3層膜は、同様にして2層膜を形成した後、CF膜13上に上部膜52を成膜することにより形成される。ここでa-C膜は成膜ガスとしてC、H、ガス単独、あるいはC、H、ガス+H、ガスをを用いることにより成膜され、SiC膜はC、H、ガス+SiH₄、ガス(Si₂H₆、ガス、SiF₄、ガス)を用いることにより成膜され、傾斜膜はC、F、ガスとC、H、ガスを流量を変化させながら成膜室22に導入することにより成膜される。

【0047】上述の2層膜では、下部膜51が密着性の高い膜により形成されているため、2層膜の下段側の層例えば図11(a)に示す例ではBPSG層12との密着性が向上する。既述のように、CF膜13は比誘電率を低くするとBPSG層12やシリコン基板11との密

着力が小さくなる傾向にあるため、CF膜13を単層で用いる場合には、CF膜13の比誘電率を低くし過ぎるとCF膜13がBPSG層12から剥がれてしまうので、それ程比誘電率を低くすることができない。ところが2層膜の場合には、下部膜51とBPSG層12との密着性が高い上、下部膜51は上述のようにCを含む膜であるので、CF膜13と下部膜51との密着性はCF膜13とBPSG層12との密着性に比べてかなり高く、CF膜13の比誘電率を低くしてもCF膜13とBPSG層12との間で膜剥がれが生じるおそれはない。従って2層膜ではCF膜13の比誘電率を低くしても、下段側の層との密着性が向上する。

【0048】この際2層膜の場合には、上述のようにCF膜の単層膜に比べて、CF膜13自体の比誘電率をより低くすることができ、また下部膜51の比誘電率は、a-C膜を用いると「4」、SiC膜を用いると「8」であって、CF膜13よりも高いものの、これらの膜厚はCF膜13に比べて1/100程度と非常に薄く、これら下部膜51がCF膜13の比誘電率に与える影響はほとんど無視することができるので全体の比誘電率をより低くすることができる。さらにこの2層膜は複数段積層して形成することもでき、この場合には上段側のCF膜13、特にCF膜13のA1配線層14との密着性が向上する。

【0049】また上述の3層膜では、2層膜と同様に下段側の層例えばBPSG層12との密着性が向上し、全体の比誘電率を低くすることができる。さらに上部膜52が設けられていることから上段側の層との密着性が向上する。例えば図11(b)に示す例のように上段側にCF膜13の単層膜が形成されている場合には、仮に3層膜の代わりにCF膜13の単層膜を用いると、A1配線層14とCF膜13との密着性が悪いので、CF膜13の比誘電率を低くし過ぎるとCF膜13とA1配線層14との間で膜剥がれが生じてしまう。

【0050】一方3層膜の場合には、上部膜52とA1配線層14との密着性が高い上、上部膜52とCF膜13との密着性は、既述のように上部膜52はCを含む膜であってかなり高いので、CF膜13の比誘電率を低くしてもCF膜と上部膜52との間で膜剥がれが生じるおそれはない。従って3層膜ではCF膜13の比誘電率を低くしても、上段側の層、特にA1配線層14との密着性が向上する。さらに上部膜52はCF膜13よりも硬度が大きいため、上述のキャップ膜4を設けた場合と同様に熱的安定性が向上すると共に、CMP工程における効果やCF膜の表面の保護効果も得られる。

【0051】続いて本発明者らが行った実験例について説明する。先ず下部膜51としてa-C膜、SiC膜を用いた2層膜を形成し、下部膜51の膜厚を変えて、下段側のシリコン基板に対する密着性を上述のセバスチャン法により測定した。この際CF膜、a-C膜、SiC

膜の成膜条件は次の通りとした。

(CF膜) 図5に示すプラズマ処理装置を用いて、成膜圧力: 0.2 Pa、マイクロ波電力: 2.7 kW、高周波電力: 1.5 kW、ウエハの温度: 350℃の下で、成膜ガスとして、C₂F₄ガス60 sccm、C₂H₂ガス30 sccmを導入し、プラズマガスとしてArガス150 sccmを導入して成膜処理を行った。

(a-C膜) 成膜ガスとして、C₂H₄ガス100 sccm、H₂ガス30 sccmを導入し、プラズマガスとしてArガス300 sccmを導入して成膜処理を行った。その他の条件はCF膜の成膜条件と同様とした。

(SiC膜) 成膜ガスとして、SiH₄ガス40 sccm、C₂H₂ガス30 sccmを導入し、プラズマガスとしてArガス100 sccmを導入して成膜処理を行った。その他の条件はCF膜の成膜条件と同様とした。

【0052】この結果を図12において、図12(a)にa-C膜を用いた場合、図12(b)にSiC膜を用いた場合について夫々示す。ここでCF膜は膜厚が10000オングストローム、Fの含有量が22%、比誘電率が2.4であった。この結果からいずれの場合においても下部膜51の膜厚が厚くなると、下段側のシリコン基板との密着性が大きくなることが認められ、特にSiC膜を用いた場合に密着性が大きくなることが確認された。

【0053】ここでa-C膜を用いた場合では、膜厚が100オングストロームになると密着性が900 kg/cm²を越え、100オングストローム以上では密着性の上昇の程度が小さいことから、膜厚は100オングストローム程度にすることが望ましい。またSiC膜を用いた場合では、膜厚が100オングストロームになると密着性が1000 kg/cm²を越え、100オングストローム以上では密着性の上昇の程度が小さいことから、膜厚は100オングストローム程度にすることが望ましい。

【0054】次に下部膜51として、a-C膜、SiC膜、傾斜膜を用いた2層膜を形成し、下段側のシリコン基板に対する密着性を上述のセバスチャン法により測定した。またCF膜の単層膜を形成して同様に密着性を確認した。この際CF膜、a-C膜、SiC膜の成膜条件は上述の通りとした。また夫々の膜厚は、下部膜51がa-C膜、SiC膜の場合は、下部膜51の膜を100オングストローム、CF膜13の膜厚を10000オングストロームとし、傾斜膜の場合には下部膜51の膜を1000オングストローム、CF膜13の膜厚を8000オングストロームとした。また傾斜膜としては、a-C膜とCF膜との混成膜(a-C混成)と、SiC膜とCF膜との混成膜(SiC膜混成)とを次の条件により形成した。

(a-C混成傾斜膜) 成膜ガス: C₂F₄ガス0 sccm、C₂H₂ガス100 sccm、H₂ガス30 scc

m、プラズマガス：Arガス300sccmから、成膜ガス：C₂F₄ガス60sccm、C₂H₂ガス30sccm、H₂ガス0sccm、プラズマガス：Arガス150sccmまで時間にリニアに連続的に変化させて導入して成膜処理を行った。その他の条件はCF膜の成膜条件と同様とした。

(SiC混成傾斜膜)成膜ガス：C₂F₄ガス0sccm、C₂H₂ガス100sccm、SiH₄ガス120sccm、H₂ガス30sccm、プラズマガス：Arガス300sccmから、成膜ガス：C₂F₄ガス60sccm、C₂H₂ガス30sccm、H₂ガス0sccm、プラズマガス：Arガス150sccmまで時間にリニアに連続的に変化させて導入して成膜処理を行った。その他の条件はCF膜の成膜条件と同様とした。

【0055】この結果を図13に示す。この結果からいずれの場合においても2層膜とした場合には、CF膜の単層膜に比べて下段側のシリコン基板に対する密着性が2倍近く大きくなることが認められ、特にSiCを用いた場合には密着性が大きくなることが確認された。

【0056】続いて下部膜51が100オングストロームのa-C膜、上部膜52が100オングストロームのa-C膜からなる3層膜(a-C/CF/a-C)と、下部膜51が100オングストロームのa-C膜、上部膜52が100オングストロームのSiC膜からなる3層膜(SiC/CF/a-C)と、下部膜51が100オングストロームのSiC膜、上部膜52が100オングストロームのa-C膜からなる3層膜(a-C/CF/SiC)と、下部膜51が100オングストロームのSiC膜、上部膜52が100オングストロームのSiC膜からなる3層膜(SiC/CF/SiC)とを形成し、これらの3層膜と上段側のA1層との密着性を測定した。ここでいずれの3層膜も、CF膜13はF含有量22%、膜厚10000オングストロームとした。

【0057】この際密着性の測定については、図14に示すように、シリコンウエハの表面に3層膜を形成し、この3層膜の表面に8000オングストロームのA1層を形成し、このA1層表面に密着試験子を接着剤で固定し、試験子を引き上げてA1層が3層膜から剥がれたときの試験子単位面積当りの引き上げ力(kg/cm²)の大きさを指標とした。またCF膜13の単層膜と、下部膜51として100オングストロームのa-C膜を用いた2層膜についても同様に密着性を測定した。この場合においても、CF膜13はF含有量22%、膜厚10000オングストロームとした。これらの結果を図15に示す。

【0058】これらの結果より、3層膜では、単層膜や2層膜に比べて上段側のA1層との密着性が格段に大きくなることが認められ、特に上部膜52としてSiC膜を用いた場合に密着性が大きくなることが確認された。

【0059】さらに上述の実験例の単層膜と2層膜と3

層膜とについて比誘電率を測定したところ、比誘電率は単層膜では2.40、2層膜では2.41程度、3層膜では2.43程度であり、2層厚や3層膜のような多層構造としても比誘電率はそれ程高くないことが確認された。

【0060】以上において本実施の形態では、層間絶縁膜を複数段形成する場合には、例えば図11(b)に示すように、最下段の層間絶縁膜を3層膜とし、この3層膜の上面に単層膜を形成し、この単層膜の上段側は2層膜により構成することが望ましい。このようにすると層間絶縁膜の比誘電率を低くしながら、密着性を向上させることができる。

【0061】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。この実施の形態が上述の実施の形態と異なる点は、例えば上述の3層膜を、複数の真空処理室及びカセット室を共通の搬送室に接続したクラスタツールなどと呼ばれているプラズマ処理装置を用いて形成したことである。

【0062】先ず本実施の形態で用いられるプラズマ処理装置について図16により説明すると、60は搬送部材をなす搬送アーム60aが配置された搬送室であり、この搬送室60には第1の真空処理室61と、第2の真空処理室62と、第3の真空処理室63と、2個のカセット室64、65とが気密に接続されている。前記真空処理室61～63は、上述の図5に示すプラズマ処理室と同様に構成されている。またカセット室64、65は真空処理室と大気雰囲気との間に介設される予備真空室であり、大気雰囲気側との間を開閉する図示しないゲートドアを備えている。

【0063】続いてこの装置を用いて、下部膜51としてa-C膜、上部膜52としてSiC膜を備えた3層膜を形成する場合について説明する。この装置においては、前記第1の真空処理室61と第2の真空処理室62とにおいて、下部膜51とCF膜13の成膜処理が並行して行われ、第3の真空処理室63において上部膜52の成膜処理が行われる。

【0064】具体的には、例えば第1の真空処理室61において、例えば圧力0.2Pa、マイクロ波電力2.7kW、高周波電力1.5kW、ウエハ温度350℃の下で、第1の成膜ガスとしてC₂H₂ガス及びH₂ガスを、夫々100sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを300ガスの流量で導入することにより下部膜51を100オングストローム成膜する。その後第2の成膜ガスとしてC₂F₄ガス及びC₂H₂ガスを、夫々60sccm及び30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150ガスの流量で導入して、CF膜13を10000オングストローム成膜する。

【0065】その後CF膜13が形成されたウエハ10を第1の真空処理室61から第3の真空処理室63に搬

送アーム60aにより搬送し、ここで例えば圧力0.2 Pa、マイクロ波電力2.7 kW、高周波電力1.5 kW、ウェハ温度350℃の下で、成膜ガスとしてSiH₄、ガス及びC₂H₄、ガスを、夫々40 sccm及び30 sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150 sccmの流量で導入することにより、上部膜52を300オングストローム成膜する。

【0066】この際第1の真空処理室61と第2の真空処理室62とは並行して下部膜51とCF膜13の成膜処理が行われており、CF膜13が形成されたウェハ10は第1の真空処理室61と第2の真空処理室62とから交互に第3の真空処理室63に搬送される。

【0067】このような方法で3層膜を形成した場合には、例えば1つの真空処理室において、成膜ガスを変えて3層膜を形成する場合に比べて次のような効果が得られる。即ち1つの真空処理室において3層膜を形成する場合には、1枚のウェハ10に対して下部膜51とCF膜13と上部膜52とを、途中で成膜ガスを変えながら成膜した後、次のウェハ10に3層膜を形成するようにしていた。

【0068】ここでウェハ10の成膜処理の際には、載置台や真空処理室の内壁等にも膜が付着してするが、この付着した膜の量が多くなるとパーティクルの原因になるおそれがある。従来方法では、真空処理室に上部膜52であるSiC膜も付着してしまうが、このSiC膜は比誘電率が「8」と高いので、CF膜13を形成しているときにSiCがパーティクルとして混入するとCF膜13の組成が変化してしまい、比誘電率が高くなるおそれがある。これに対し本実施の形態では、上部膜52は第3の真空処理室63でCF膜13とは別個に成膜されるので、CF膜13の成膜処理の際にSiCがパーティクルとして混入するおそれはない。

【0069】また本方法では、2つの真空処理室61、62で並行して下部膜51とCF膜13との成膜処理を行い、第3の真空処理室63で上部膜52の成膜処理を行っているため、3層膜の成膜処理のスループットが向上する。即ちCF膜13の成膜処理には膜厚が厚い分、下部膜51や上部膜52の成膜処理に比べて時間がかかるが、このCF膜13の成膜処理を2つの真空処理室61、62で行うため、単位時間当たりのCF膜13の処理量が2倍になると共に、一方の真空処理室61から第3の真空処理室63にウェハ10を搬送する搬送時間も他方の真空処理室62で成膜処理を行うことができるため、よりスループットが向上する。

【0070】実際に本発明者らは図16に示す装置を用いて、第1及び第2の真空処理室61、62内において上述の条件で100オングストロームの下部膜51と10000オングストロームのCF膜13を形成した後、第3の真空処理室63において300オングストロームの上部膜52を形成して25枚のウェハ10に対して処

理を行った場合と、従来の方法により1つの真空処理室において下部膜51、CF膜13、上部膜52とを形成して25枚のウェハ10に対して処理を行った場合とにおいてトータルの処理時間を測定し、1時間当たりのウェハ10の処理枚数を求めた。この結果従来方法では1時間当たりのウェハ10の処理枚数は15枚であるのに対し、本発明方法では1時間当たりのウェハ10の処理枚数は20枚であって本発明方法によりスループットが向上することが認められた。

【0071】以上において本実施の形態は2層膜の製造に適用してもよい。この場合には、例えば第1の真空処理室51にて下部膜51が形成され、その後第2の真空処理室52と第3の真空処理室53においてCF膜13が形成される。このようにすると、成膜時間が長くなるCF膜13を2つの処理室で並行して成膜することができるので、スループットを向上させることができる。

【0072】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態では、半導体チップの最外殻に設けられたパッシベーション膜（保護膜）の好ましい構造について説明する。一般的に半導体チップを形成する際、図17に示すように、最上段の配線71上にプラズマCVDによりSi₃N₄（窒化シリコン）層72を形成し、さらにこのSi₃N₄層72の上面にポリイミド73を塗布することにより2層の保護膜を形成している。そしてこの後例えば射出成型により樹脂をモールドしてパッケージングを行ない、パッケージチップが構成されている。

【0073】前記保護膜について説明すると、保護膜としては水分等から半導体チップを保護するために耐湿性が要求されると共に、前記射出成型の際の応力を緩和して内部の半導体チップに応力が発生することを抑えるために応力緩和性も要求される。一般に緻密で固い膜は耐湿性があるが応力緩和性が小さく、一方応力緩和性の大きい膜は耐湿性が小さい。このように耐湿性と応力緩和性とは相反する性質を有するため1つの膜で構成することはできず、従来では耐湿性の大きい膜Si₃N₄ 72と、応力緩和性の大きいポリイミド73とを組み合わせることで保護膜としていた。そしてこれらの膜は、上述のように膜の形成方法が異なるため、1つの工程で同時に形成することはできず、2工程により形成されていた。

【0074】本実施の形態はこのような保護膜をCF膜により形成するものであり、従来のSi₃N₄層に相当する層として耐湿性の大きいCF膜81を用い、ポリイミドに相当する層として応力緩和性の大きいCF膜82を用いたものである。この際耐湿性の大きいCF膜81としては例えばFの含有量が40～72%、膜厚が5000～10000オングストロームのCF膜を用いることができ、一方応力緩和性の大きいCF膜82としては例えばFの含有量が8～40%、膜厚が5000～50000オングストロームのCF膜を用いることができ

る。

【0075】このように2層のCF膜を用いて保護膜を形成すると、これらのCF膜81、82は成膜条件を変えることにより形成することができるので、例えば図5に示すプラズマ処理装置を用いて1つの工程で形成することができる。特に従来ではポリイミド塗布工程に時間がかかっていたが、本実施の形態ではこのポリイミド塗布工程が不要となるため、保護膜を形成する場合の処理時間を大幅に短縮することができ、スループットが向上すると共に、作業が容易になる。

【0076】ここで上述の保護膜を形成するための実施例について説明する。図5に示すプラズマ処理装置において、圧力0.2Pa、マイクロ波電力2.7kW、高周波電力1.5kW、主電磁コイル電流200A、補助電磁コイル電流160Aの条件の下、成膜ガスとしてC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々60sccm、30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入して、配線71が形成されたチップ(図18(a)参照)に対して、図18(b)に示すように、耐湿性の大きいCF膜81を5000オングストロームの膜厚で形成し、次いで高周波電力を2kWとし、成膜ガスとしてC、F、ガス及びH、ガスを夫々60sccm、30sccmの流量で導入すると共に、プラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入して、図17(c)に示すように、応力緩和性の大きいCF膜82を50000オングストロームの膜厚で形成した。

【0077】このようにして25枚のウエハに保護膜を形成した場合と、従来の方法で25枚のチップに対して保護膜を形成した場合とについてトータルの処理時間を比較したところ、本実施の形態では従来例に比べて処理時間が90分短縮され、スループットが向上することが確認された。

【0078】続いて本発明のさらに他の実施の形態について説明する。本実施の形態では、層間絶縁膜としてCF膜を用いる場合に、このCF膜と下段側の層との密着性を向上させるために有効なプロセスについて述べる。この方法について、図19により、BPSG層12の上にCF膜を形成する場合において説明すると、図19(a)はBPSG層12の上にA1配線層14が形成された状態を示している。

【0079】そしてこのプロセスでは、図19(b)に示すように、このBPSG層12の表面に例えばArガスやO、ガス等の前処理ガスのプラズマを照射する。具体的には、図5に示すプラズマ処理装置において、例えばマイクロ波電力1500W、圧力0.2Pa、主電磁コイル27電流200A、補助電磁コイル28電流200A、載置台3の表面温度200℃の条件の下で、載置台3に250Wのバイアス電圧を印加し、プラズマガスノズル26からArガス及びO、ガスを夫々150scc

m及び200sccmの流量で導入することにより、例えば20秒処理を行なう。

【0080】この後図19(c)に示すように、例えばマイクロ波電力2700W、圧力0.2Pa、主電磁コイル27電流200A、補助電磁コイル28電流200A、載置台3の表面温度200℃の条件の下で、載置台3に1500Wのバイアス電圧を印加し、プラズマガスノズル26からプラズマガスとしてArガスを150sccmの流量で導入すると共に、成膜ガス供給部30から成膜ガス例えばC、F、ガス及びC、H、ガスを夫々60sccm及び30sccmの流量で導入することにより、BPSG層12の表面にCF膜13を成膜する。

【0081】このようにBPSG層12にAr等のプラズマを照射してから、CF膜13を成膜すると、このBPSG層12とCF膜13との密着性が向上するという効果が得られる。この際BPSG層12に照射する前処理ガスのプラズマとしては、ArガスやNeガス等の希ガスやO、ガス、N、ガス、H、ガスやH、Oガス等の水素プラズマ生成用ガス、N、Oガス等のプラズマを用いることができる。

【0082】ここで上述の効果が得られる理由について説明する。上述のAr等のプラズマを照射すると、BPSG層12の表面がこのプラズマにより叩かれ、当該表面に数オングストローム～数十オングストロームの凹凸が生じる。このように表面に凹凸が生じると、BPSG層12の表面積が大きくなり、凹凸が生じない場合に比べてBPSG層12とCF膜13とが接触する面積が大きくなることからその分物理的な密着性が大きくなると考えられる。

【0083】また下段側にCF膜13が形成されている場合であって、H、やH、O等のプラズマを照射する場合には、下段側のCF膜13の表面のFがH、やH、Oのプラズマと反応してHFとして持って行かれるので、当該CF膜13の表面が活性化される。従ってCF膜13の成膜処理ではこの活性化された表面にCF膜が形成されるので、活性化されていない表面にCF膜が形成される場合に比べて化学的な密着性が向上すると考えられ、この場合には上述の物理的な密着性とこの化学的な密着性の相乗効果により密着性が大きくなると推察される。

【0084】次に本実施の形態の効果を確認するために行った実施例について説明する。図5に示すプラズマ処理装置において、上述の条件でベアシリコン上にプラズマを照射し、次いで上述の条件でこのベアシリコンの表面にCF膜13を成膜した。この際プラズマ照射の処理時間を変えてプラズマの照射とCF膜の成膜とを行ない、テープテストにより密着性を確認した。またベアシリコンをTh-SiO₂(シリコン熱酸化膜)に変えた場合についても同様の実験を行なった。この結果を図20に示す。

【0085】図20には、テープテストの結果について

て、膜剥がれが生じない場合を「○」、膜剥がれが生じる場合を「×」で夫々示している。この結果により、ペアシリコン、 Th-SiO_2 共に、プラズマ照射の処理時間が10秒以上であれば膜剥がれが生じないことが確認され、プラズマ照射により密着性が向上することが認められた。

【0086】続いて上述の実施例において高周波電力を変えてCF膜の密着性を確認した。この際その他の条件は上述の条件と同様とし、プラズマ照射の処理時間は10秒とした。この結果を図21に示す。この結果により、ペアシリコン、 Th-SiO_2 共に、高周波電力が250W以上であれば膜剥がれが生じないことが確認され、プラズマ照射により密着性が向上することが認められた。

【0087】次に上述の実施例においてArガスの流量を変えてCF膜の密着性を確認した。この際その他の条件は上述の条件と同様とし、プラズマ照射の処理時間は30秒とした。この結果を図22に示す。この結果により、ペアシリコン、 Th-SiO_2 共に、Arガスの流量が150sccm以上であれば膜剥がれが生じないことが確認され、プラズマ照射により密着性が向上することが認められた。

【0088】このように本実施の形態では、CF膜を成膜する前に下段側の層にプラズマを照射しているため、CF膜と下段側の層との密着性を向上させることができる。以上において本実施の形態では、下段側の層としては、上述のBPSG層の他、CF膜、ペアシリコン、 Th-SiO_2 、等を用いることができ、これらの層に対してCF膜を形成する場合に適用することができる。

【0089】続いて本発明の半導体装置においてアルミニウム配線の上にTiN（チタンナイトライド）の密着層を形成した場合に好適なプロセスについて述べる。アルミニウムはFだけではほとんど腐食されないが、Cl（塩素）も存在すると腐食が進行することが知られている（東芝技術公開集：VOL.13.N050.195～196.1995）。Al配線層14を形成するときのエッチング工程では塩素系のガスが使用され、Al配線層14の表面に微量ながらClが残るため、この上にCF膜を成膜するとClとCF膜中のFとの相互作用によってAl配線層14が腐食されてしまう。

【0090】そこでこの発明の実施の形態では、 N_2 プラズマ（窒素プラズマ）と O_2 プラズマ（酸素プラズマ）とをAl配線層14の表面に照射するようにしている。Al配線層14の上には、既述の図1に示すように、例えばビアホール16に埋め込まれたタングステンよりなる導電層が形成されることになるが、タングステンとアルミニウムとの密着性を良くするために、通常は図23（a）に示すようにAl配線層14の表面に薄い例えば厚さ200オングストローム程度のTiN層90が形成される。このAl配線層14に N_2 プラズマを照

射することにより側壁にAlN（窒化アルミニウム）91が形成される。AlNは耐蝕性が極めて大きいのでAl配線層14の腐食を防止できる。

【0091】またTiN層90に N_2 プラズマを照射することによりTiN層90が安定する。TiNを反応性スパッタ法で形成する場合には、Tiよりなるターゲットに N_2 プラズマとArプラズマとを衝突させる方法であるため、どうしてもTi-Ti結合が残ってしまう。従って N_2 プラズマによりこの結合が切れてTi-N結合が形成される。TiNをプラズマCVD法で形成する場合には、例えばTiCl₄、ガスと NH_3 、ガスとを反応させるため、Ti-Cl結合が残ってしまい、 N_2 プラズマを照射することにより、この結合が切れてTi-N結合が形成される。

【0092】更に O_2 プラズマを照射する効果は次の通りである。TiN層90は柱状結晶であるため、結晶間を原子が通り抜けるおそれがある。TiN層90は、Al配線層14をエッチングするときと同時にエッチングしてAl配線層14上に形成されるので、ビアホール16よりは大きく、従ってCF膜13と接触している。このためCF膜13中のFがTiN層90を通り抜けてAl配線層14の表面に達し、Al配線層14を腐食させるおそれがある。

【0093】そこで O_2 プラズマを照射することにより柱状結晶間にOが入り込み、Nと共にTiONになり、Fの通り抜けを防止することができる。従ってこのような方法はCF膜を例えば層間絶縁膜とし、Al配線層14を用いるデバイス構造に非常に有効である。

【0094】 O_2 プラズマ及び N_2 プラズマを照射する工程は、例えば既述のECR装置を用い、 O_2 ガス及び N_2 ガスを夫々流量100sccm及び100sccmで供給し、圧力0.2Pa、マイクロ波電力2000W、バイアス電力500Wとして行うことができる。なお処理ガスとしてはN-O系のガス例えば N_2 、Oガスをを用いてもよい。

【0095】

【発明の効果】本発明によれば、半導体装置に用いられる絶縁膜の比誘電率を低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態に係る半導体装置の一例を示す断面図である。

【図2】CF膜中のF含有量と比誘電率との関係を示す表である。

【図3】CF膜中のF含有量と密着性との関係を示す表である。

【図4】CF膜中のF含有量と硬度性との関係を示す表である。

【図5】本発明の実施の形態に係る半導体装置を製造するために用いられるプラズマ処理装置を示す断面図である。

【図6】本発明の実施の形態の他の例に係るCF膜を示す断面図である。

【図7】キャップ膜を形成した場合の効果を説明するための説明図である。

【図8】キャップ膜を形成した場合の効果を説明するための特性図である。

【図9】CF膜のTDSスペクトルを示す特性図である。

【図10】CF膜のTDSスペクトルを示す特性図である。

【図11】本発明の他の実施の形態に係る半導体装置の一例を示す断面図である。

【図12】下部膜の膜厚と密着性との関係を示す特性図である。

【図13】2層膜の密着性の測定結果を示す表である。

【図14】セバスチャン法を説明するための説明図である。

【図15】3層膜の密着性の測定結果を示す表である。

【図16】本発明のさらに他の実施の形態に係るプラズマ処理装置を示す斜視図である。

【図17】従来の保護膜を示す断面図である。

【図18】本発明のさらに他の実施の形態に係る保護膜を示す断面図である。

【図19】本発明のさらに他の実施の形態の作用を説明*

* するための説明図である。

【図20】密着性と処理時間との関係を示す表である。

【図21】密着性と高周波電力との関係を示す表である。

【図22】密着性とArガス流量との関係を示す表である。

【図23】本発明のさらに他の実施の形態の作用を説明するための説明図である。

【符号の説明】

10	ウェハW
12	BPSG層
13	層間絶縁膜(CF膜)
14	Al配線層
21	プラズマ室
22	成膜室
3	載置台
4	キャップ膜
41	山領域
51	下部膜
52	上部膜
60	搬送室
61~63	真空処理室
8	保護膜
90	TiN層

フロントページの続き

(72)発明者 遠藤 俊一
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内
(72)発明者 斎藤 正英
東京都港区赤坂5丁目3番6号 東京エレクトロン株式会社内

(72)発明者 平田 匡史
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内
(72)発明者 青木 武志
神奈川県津久井郡城山町町屋1丁目2番41号 東京エレクトロン東北株式会社相模事業所内